JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SIEBENUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SIEBENUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

34670

BAND 39. – 40

LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des neununddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(7. Januar 1889.)

Seite

S. M. Jörgensen: Ueber Metalldiaminverbindungen . . . 1

Th. Curtius: **Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.** IV. Abhandlung. Th. Curtius und R. Jay: Ueber das Hydrazin 27

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XVII. Ad. Claus und J. Hirsch: Zur Kenntniss des Metakresols 59

Zweites und drittes Heft.

(13. Februar 1889.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

41. P. Bulitsch: Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure mit Salpetersäure 65

42. Derselbe: Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf Diallyloxalsäure 89

Br. Lachowicz: Ueber den Säurecharakter der Salze der schweren Metalle 99

Seite

Th. Curtius: **Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.**
V. Ueber die Constitution der fetten Diazo- und Azokörper und über die Bildung des Diamids und seiner Derivate 107

A. Weddige: **Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.**
IV. W. Abt: Ueber Benzoylenharnstoff und einige Derivate desselben 140

E. von Meyer: Chemische Constitution des Kyanäthins und ähnlicher Verbindungen (vorläuf. Notiz) 156

Viertes Heft.

(28. Februar 1889.)

Ed. Seelig: Ueber Benzylacetat und ähnliche Körper, insbesondere ihr Verhalten gegen Chlor und Brom 157

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen.
II. Abhandlung: E. von Meyer: Ueber einige dimolekulare und trimolekulare Nitrile 188

A. Hempel: Ueber Orthonitroäthylanilin und einige Derivate desselben (vorläuf. Mittheilung) 199

Fünftes und sechstes Heft.

(2. April 1889.)

C. Barfoed: Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Alkalien. II. Abhandlung 201

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen (mitgetheilt von E. von Meyer).
III. Abhandlung: R. Holtzwart: Ueber dimolekulares Cyanmethyl 230
IV. Abhandlung: R. Wache: Ueber die Polymerisation einiger Nitrile 245
V. Abhandlung: E. von Meyer: Chemische Constitution des Kyanäthins nebst Beiträgen zur Kenntniss desselben und seiner Abkömmlinge 262

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.
XVIII. C. Willgerodt u. F. Dürr: Beiträge zur Kenntniss des festen Acetonchloroforms und seiner Abkömmlinge 283
XIX. C. Willgerodt u. A. Kornblum: Jodirung phenolartiger Körper in ammoniakalischer Lösung . 289

Seite

XX. K. Elbs u. H. Förster: Zur Kenntniss des Triphenyltrichloräthans und seiner Homologen . . . 298

XXI. Ad. Claus u. H. Decker: Zur Kenntniss des γ-Bromchinolins 301

XXII. Ad. Claus: Ueber ein neues Dioxynaphtalin (vorläufige Notiz) 315

XXIII. F. Kehrmann: Ueber die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogen-substituirte Chinone (vorläuf. Mittheilung) 318

Siebentes Heft.

(25. April 1889.)

P. Jannasch u. Th. W. Richards: Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen 321

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

43. L. Urwanzoff: Oxydation der Erucasäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 334

44. W. Diëff: Oxydation der Ricinölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 339

Al. Saytzeff: Notiz zu den zwei letzteren Arbeiten über Oxydation der Eruca- und Ricinölsäure . 346

J. Bertram u. Gildemeister: Ueber das Betelöl 349

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXIV. Ad. Claus u. W. Fahrion: Zur Kenntniss des Carvols und der Carvacrolsulfonsäure 356

XXV. Ad. Claus u. A. Dreher: Zur Kenntniss des m-Kresols 366

W. Feit: Ueber Kaliummagnesiumbromid 373

Achtes und neuntes Heft.

(18. Mai 1889.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXVI. Fr. Kehrmann u. R. Brasch: Ueber Tolunitranilsäure und einige Nitroderivate des Hydrotoluchinons 377

XXVII. Fr. Kehrmann: Ueber Jodphenolsulfonsäure und Jodchinon (III. Mittheilung) 392

XXVIII. C. Willgerodt u. R. Wolfien: Ueber Chlorbromparaxylole und einige Derivate derselben . . . 402

Seite

N. von Klobukow: Beiträge zur Kenntniss der auf nassem Wege entstehenden Modificationen des Cadmiumsulfides . 412

E. Drechsel: Zur Kenntniss der Spaltungsprodukte des Caseïns (vorläuf. Mittheilung) 425

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

45. F. Sokoloff: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Aethylpropylketon . . . 430

46. Derselbe; Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Aethylpropylketon 440

47. Derselbe: Untersuchung der Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_9H_{18} aus Methyldipropylcarbinol und Aethyldipropylcarbinol 444

48. St. Joukowsky: Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäureäthyläther 446

49. W. Matweeff: Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Malonsäureäthyläther 451

C. Rammmelsberg: Beiträge zur Kenntniss einiger Eisencyanidverbindungen 455

Zehntes und elftes Heft.

(6. Juni 1889.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXIX. C. Willgerodt u. H. Salzmann: Zur Kenntniss halogensubstituirter Toluole und Benzoësäuren . . 465

XXX. Ad. Claus u. H. Kunath: Zur Kenntniss der Brom-Toluylsäuren 485

XXXI. Ad. Claus u. Nils Davidsen: Ueber die Chlor-p-toluylsäuren 491

XXXII. K. Elbs u. O. Hoermann: Ueber Diphenoltrichloräthan und p-Dioxystilben 498

F. Stohmann: **Calorimetrische Untersuchungen.**

16. Abhandl. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Ueber die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke 503

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

50. Woldemar Wwedensky: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Paraldehyd 538

G. Gustavson u. N. Demjanoff: Ueber die Bromide des Pentamethylens und Tetramethylens 542

E. von Meyer: Bemerkung zu einer Abhandlung von Hanriot und Bouveault 544

Ueber Metalldiaminverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

Verbindungen, den Metallammoniaksalzen analog, aber von Diaminen sind bisher gar nicht bekannt. Ich habe versucht, diese Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen, und habe in der That sowohl Platin- als Kobaltbasen darstellen können mit Aethylendiamin statt des Ammoniaks, Verbindungen, welche eine ungemeine Beständigkeit aufweisen.

I. Platinoäthylendiaminsalze.

Versetzt man eine kalte Lösung von 10 Grm. reinem Kaliumplatinchlorür in 100 Ccm. Wasser mit 3 Grm. reinem Aethylendiaminhydrat in 25 Ccm. Wasser gelöst, so scheidet sich beim kurzen Stehen ein reichlicher, gelber (ein wenig schmutzig gelber), deutlich krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe besteht, wie unten bewiesen werden soll, aus dem Semidiaminsalze. Unter dem Mikroskop zeigt er sich aus Nadeln bestehend, welche zu vielfachen, sehr häufig krummästigen Aggregaten verwachsen sind. Da sich schliesslich etwas von einer dunkelgefärbten Verunreinigung (wahrscheinlich dem Magnus-Salz von Aethylendiamin) beimischt, von welcher das gelbe Salz sich kaum trennen lässt, so ist es am Besten, den Niederschlag vor völliger Ausscheidung, also während die Flüssigkeit noch ziemlich stark roth ist, abzufiltriren. Das Filtrat kann dann noch gelbes Salz absetzen, welches wieder abfiltrirt werden kann, schliesslich wird aber das gelbe Salz deutlich genug zugleich mit einer dunkelgefärbten fremden Verbindung abgeschieden. Das gelbe Salz wird mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Das

Filtrat ist schliesslich schwach gelblich und liefert nach Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure und Zusatz von Kaliumplatinchlorür einen violetten Niederschlag von dem Magnussalz des Aethylendiamins. Dasselbe wird mit kaltem Wasser und schliesslich mit Weingeist gewaschen. Die Ausbeute des reinen Semidiaminsalzes ist bei obigen Mengen etwa 4—5 Grm., von dem unreinen 2—3 Grm. und von dem violetten Salze etwa 1 Grm., wovon jedoch nur die Hälfte von der ursprünglich angewandten Menge Kaliumplatinchlorür herrührt.

Platosemidi-äthylendiaminchlorid,

$$Pt\cdot{}^{Cl}_{NH_2\ldots NH_2\ldots Cl}{}^{C_2H_4\quad C_2H_4}\cdot Pt\cdot{}^{NH_2\ldots NH_2\ldots Cl}_{Cl}$$

Das wie oben dargestellte Salz scheint sich beim Kochen mit reinem Wasser theilweise zu zersetzen; aus siedendem salzsauren Wasser kann es aber umkrystallisirt werden und krystallisirt dann beim Erkalten in dunkelgelben, glänzenden Nadeln; unter dem Mikroskop zeigen sich dieselben gewöhnlich gerade abgeschnitten, aber nicht sonderlich gut ausgebildet. Selbst in kochendem Weingeist ist es ganz unlöslich. Es verändert sich nicht bei 100°. Mit Jod in Jodkalium erzeugt die heisse Lösung in salzsaurem Wasser beim Stehenlassen einen schwarzen Niederschlag von ziemlich breiten, gezahnten Nadeln, vermuthlich von $J_4\cdot Pt_2\cdot{}^{en\,.\,en\,.\,J_2}_{J_2}$[1]). Beim Erwärmen des Semidiaminsalzes mit wässrigem Aethylendiamin entsteht Platodiäthylendiaminchlorid und beim Erwärmen mit Ammoniak Platoäthylendiaminamminchlorid. Beide Verbindungen werden unten beschrieben.

0,3322 Grm. des lufttrocknen Semidiaminsalzes verloren bei 100° in 24 Stunden nur 0,0007 Grm. und lieferten dann, nach Schmelzen mit Soda, 0,1978 Grm. Platin und 0,2903 Grm. Chlorsilber.

Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:
2 Pt	390	59,82	59,67
4 Cl	142	21,78	21,66.

[1]) en = Aethylendiamin.

Platodi-äthylendiaminchlorid,

$$\begin{matrix} Cl\ldots NH_2\ldots NH_2 \\ C_2H_4 \quad C_2H_4 \\ Cl\ldots NH_2\ldots NH_2 \end{matrix} . Pt . \begin{matrix} NH_2\ldots NH_2\ldots Cl \\ C_2H_4 \quad C_2H_4 \\ NH_2\ldots NH_2\ldots Cl \end{matrix},$$

wird leicht erhalten beim Erwärmen des Semidiaminsalzes mit wässrigem Aethylendiamin. Hierbei löst sich schliesslich Alles zu einer farblosen Flüssigkeit. Doch bildet sich ein Uebergangsprodukt, indem das gelbe Semidiaminsalz, bevor es gelöst wird, in einen hellen, graulich-lila gefärbten, voluminösen Niederschlag (unter dem Mikroskop sehr kleine und dünne Nadeln) verwandelt wird. Derselbe entspricht möglicher Weise dem Platomonodiaminchlorid von Clerc, es ist mir aber nicht möglich gewesen, ihn in ungemischtem Zustande darzustellen. Beim Eindampfen der fast farblosen Lösung krystallisirt das Diaminsalz leicht, wird jedoch erst rein erhalten beim Versetzen der concentrirten wässrigen Lösung mit reichlichem absoluten Alkohol, wodurch sich das Salz als schneeweisser Niederschlag von kleinen Nadeln abscheidet. Derselbe wird mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz ist wasserfrei und verändert sich nicht bei 100°.

0,3962 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,2004 Grm. Pt und 0,2935 Grm. AgCl.

0,4008 Grm., 2. Darstell., ergaben bei gleicher Behandlung 0,2015 Grm. und 0,2952 Grm. AgCl.

Bei 100°:		Rechnung:		Gefunden:	
2 Pt	390	50,52	50,55	50,37	
4 Cl	142	18,39	18,33	18,22.	

Das Salz löst sich in Wasser sehr leicht, in starkem Weingeist nicht. Die wässrige Lösung giebt mit mehreren Volumen concentrirter Bromwasserstoffsäure allmählich einen weissen, diamantglänzenden Niederschlag von flachen Nadeln und rhombischen Tafeln. Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium scheidet aber einen fast weissen, schwach gelblichen, krystallinischen Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop dieselbe Gestalt wie das Bromid zeigt. Quecksilberchlorid giebt einen weissen, deutlich krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen, langen, dünnen, oftmals unter geraden Winkeln verwachsenen Nadeln bestehend. Wasserstoffplatinchlorid liefert einen fast weissen, ziemlich voluminösen Niederschlag, welcher sich jedoch schnell absetzt und dann blassgelb ist, aber selbst bei 500maliger Vergrösserung nur undeutliche

Krystallkörner zeigt. Kaliumplatinchlorür fällt das violette Platinchlorürdoppelsalz in äusserst dünnen Nadeln (vgl. unten). Die kalte, verdünnte und mit verdünnter Salzsäure versetzte Lösung des Chlorids liefert mit Jod in Jodkalium sofort einen braunen Niederschlag, der sich jedoch sehr bald in prächtige, dunkelgrüne, cantharidenglänzende Prismen verändert. Dieselben zeigen sich unter dem Mikroskop häufig andreaskreuzartig verwachsen und sind ganz undurchsichtig.

Aus dem Diaminchlorid die dem Platosaminchlorid entsprechende Verbindung darzustellen gelingt nicht, weder beim Kochen mit Jodkalium noch beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, noch beim Erhitzen. Selbst beim Kochen der mit Jodkalium fast gesättigten Lösung des Chlorids spürt man keinen Geruch nach Aethylendiamin, und beim Erkalten scheidet sich das Diaminjodid unverändert ab. Das Chlorid verträgt ohne erheblichen Gewichtsverlust vielstündiges Erhitzen auf nahe 200°, erst gegen 230° verliert es erheblich an Gewicht. Eine Probe, welche bei 16stündigem Erhitzen auf 230° 21,76% verloren hatte (Uebergang in $Pt_2en_2Cl_4$ erfordert einen Gewichtsverlust von 15,54%) und dabei ganz schwarzgrau von reducirtem Platin geworden war, enthielt noch das unveränderte Salz in reichlicher Menge, so dass der wässrige Auszug des Rückstands auf Zusatz von Kaliumplatinchlorür einen reichlichen Niederschlag des violetten Magnussalzes des Platodiäthylendiaminchlorids lieferte.

Platodi-äthylendiamin-Platinchlorür,
$Pt_2en_4Cl_4$, $2PtCl_2$,

kann theils aus der Mutterlauge des Platosemidiäthylendiaminchlorids (s. oben), theils durch Fällung des Diaminchlorids mit Kaliumplatinchlorür gewonnen werden. Am schönsten und in prachtvoll glänzenden violetten Nadeln wird es erhalten beim Auflösen des Diaminsalzes in einer reichlichen Menge halbverdünnter Salzsäure, Versetzen der kochenden Lösung mit Kaliumplatinchlorür und langsames Erkaltenlassen. Die Nadeln sind dann centimeterlang, gewöhnlich gerade abgeschnitten, selten aber gut ausgebildet. Besonders dicke Exemplare zeigen starken Dichroismus (∥ graulich, schwach gefärbt; +

dunkel braunviolett). Das Salz ist wasserfrei, in kaltem Wasser nicht, in siedendem sehr schwer löslich.

0,2856 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,1710 Grm. Pt und 0,2521 Grm. AgCl.

0,3385 Grm., bei 100° getr., ergaben 0,2029 Grm. Pt u. 0,2969 Grm. AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:	
			1.	2.
4 Pt	780	59,82	59,52	59,65
8 Cl	284	21,78	21,62	21,69.

1. war aus dem wässrigen Auszug des auf 230° erhitzten Diaminchlorids, 2. beim Fällen des reinen Diaminchlorids in heisser salzsaurer Lösung dargestellt.

Das oben als Semidiaminchlorid beschriebene Salz ist direct aus Aethylendiamin und Platinchlorür dargestellt, und diese Darstellungsweise spricht jedenfalls sehr dafür, dass wirklich ein Semidiaminsalz vorliegt. Weil aber eben das Salz von einem divalenten Amin derivirt, in welchem beide Amidradicale gleichgestellt sind, wäre es wohl möglich, dass hier direct ein Platosaminsalz $= Pt \begin{matrix} NH_2 \ldots . Cl \\ C_2H_4 \\ NH_2 \ldots . Cl \end{matrix}$ sich bilden könnte. Ich habe daher, um die Sache sicher festzustellen, das Verfahren benutzt, welches ich früher[1]) angegeben habe, indem ich das vermuthete Semidiaminsalz durch Ammoniak in ein gemischtes Aethylendiaminaminsalz übergeführt habe. War das ursprüngliche Aethylendiaminsalz ein Semidiaminsalz, so sollte dasselbe gemischte Salz aus Platosemidiaminchlorid und Aethylendiamin dargestellt werden können. War dagegen das ursprüngliche Salz ein Platosaminsalz, so musste beim letzteren Verfahren ein isomeres gemischtes Salz entstehen. Es hat sich nun gezeigt, dass beide Darstellungsweisen genau dasselbe Salz liefern; es ist daher das ursprüngliche Aethylendiaminsalz zweifellos ein Semidiaminsalz.

Platoäthylendiamin-aminchlorid,

$$\begin{matrix} Pt \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot Cl \\ \cdot NH_2 \ldots NH_2 \ldots Cl \\ C_2H_4 \quad C_2H_4 \\ Pt \cdot NH_2 \ldots NH_2 \ldots Cl \\ \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot Cl \end{matrix}$$

Wird Platosemidiäthylendiaminchlorid mit verdünntem Ammoniak im Wasserbade in einer mit Uhrglas bedeckten

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 501.

Flasche unter häufigem Umschütteln erhitzt, so löst sich schliesslich Alles zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim Verdunsten derselben in starkem Zuge bleibt eine farblose, blättrige Krystallmasse zurück. Letztere, in nicht zu viel Wasser mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst, wird durch reichlichen Zusatz von absolutem Alkohol nicht gefällt. Wird aber jetzt Aether bis zu bleibender und ziemlich starker Trübung zugefügt, so scheidet sich sehr bald ein reichlicher Niederschlag von prächtig seideglänzenden, breiten, aber sehr dünnen Krystallblättern aus; mit Aether zu waschen und an der Luft zu trocknen. Derselbe stellt das gemischte Salz in reinem Zustande dar. Es ist wasserfrei und verliert nichts bei 100°.

0,4230 Grm. lieferten, nach Schmelzen mit Soda, 0,2290 Grm. Pt und 0,3313 Grm. AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
2Pt	390	54,17	54,14
4Cl	142	19,72	19,38.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Eine 5procentige Lösung wird durch mehrere Volume concentrirter Bromwasserstoffsäure nicht gefällt; ebenso wenig durch festes Jodkalium, selbst wenn die Flüssigkeit damit gesättigt wird. Mit Quecksilberchlorid liefert sie einen weissen Niederschlag von mikroskopischen, kurzen, schiefen Prismen. Beim Zutröpfeln von Wasserstoffplatinchlorid wird zuerst das Platinchlorürdoppelsalz gebildet[1]), welches sich jedoch beim Ueberschuss von Wasserstoffplatinchlorid und Stehenlassen in einen wenig voluminösen, krystallinischen, orangefarbenen Niederschlag des Platinchloriddoppelsalzes verwandelt. Dasselbe zeigt sich unter dem Mikroskop als aus kurzen, hellgelben Prismen bestehend. Die 5procentige Lösung, mit 1 Vol. verdünnter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, liefert mit Kaliumplatinchlorür, jedoch erst beim Schütteln, einen lilagrauen, warzigen Niederschlag, aus, selbst unter dem Mikroskop, sehr feinen Nädelchen bestehend. Aus kalter, neutraler Lösung gefällt, ist der Niederschlag heller, nicht warzig, aber ziemlich voluminös.

Aus Platosemidiaminchlorid und Aethylendiamin erhält

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 33, 524.

man, wie gesagt, genau dasselbe Salz. Die Darstellung ist aber mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, als man erwarten sollte. Wendet man nämlich verdünntere Aethylendiaminlösungen an, so muss man lange Zeit erwärmen, bevor sich alles Platosemidiaminchlorid löst, und selbst wenn dieses geschehen, ist es bisweilen nicht mit dem Aethylendiamin in Verbindung getreten, sondern beim Erkalten der Lösung zum grossen Theile unverändert krystallinisch ausgeschieden. Erwärmt man andererseits so lange, dass wirklich Verbindung eingetreten ist, so kann das Aethylendiamin theilweise das Ammoniak austreiben und letzteres sich in statu nascendi mit einem anderen Theil des Platosemidiaminchlorids verbinden, so dass die Lösung, wie ich mich überzeugt habe, sowohl Platodiäthylendiaminchlorid als Platodiaminchlorid und vielleicht noch andere Verbindungen enthält. Um diesen Schwierigkeiten vorzubeugen, habe ich mit einer concentrirten Aethylendiaminlösung (50 %) gearbeitet und dieselbe in grossem Ueberschuss verwendet (auf 4 Grm. Platosemidiaminchlorid 20 Ccm. obiger Lösung). Hierbei wird erreicht, dass man nur durch abwechselndes Eintauchen einer verschlossenen Probirröhre mit dem Gemisch in ein siedendes Wasserbad und gutes Schütteln im Verlauf von wenigen Minuten Alles zu einer fast ganz farblosen Flüssigkeit gelöst erhält, und bei dieser kurz andauernden Wirkung der Wärme treten keine der oben erwähnten tieferen Zersetzungen ein. Die abgekühlte Flüssigkeit wird (bei obigen Mengen) mit 40 Ccm. verdünnter Salzsäure versetzt und in einen grossen Ueberschuss gesättigter Quecksilberchloridlösung einfiltrirt. Hierbei werden sowohl

$$\overset{a.a.Cl}{Pt.en.en.Cl_2}$$ als $$Pt_2.en_2.en_2.\overset{a.a.Cl}{Cl_4}$$ fast vollständig als in gesättigter Quecksilberchloridlösung fast unlösliche Quecksilberchloriddoppelsalze abgeschieden, während salzsaures Aethylendiamin nicht in salzsaurer Lösung durch Quecksilberchlorid gefällt wird. Auf diese Weise wird der grosse Ueberschuss von Aethylendiamin weggeschafft. Das Quecksilberchloriddoppelsalz wird ein paar Mal mit gesättigtem Quecksilberchlorid gewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Ein Theil des Filtrats vom Schwefelquecksilber wurde auf dem

Wasserbade stark eingeengt und, da diese ganz concentrirte Lösung nicht durch 6—8 Vol. absoluten Alkohol gefällt wurde und folglich von $Pt_2.en_2.en_2.Cl_4$ frei war, wurde das übrige Filtrat mit reichlichem Alkohol und Aether gefällt, wobei sich dasselbe gemischte Salz in prächtigen, seideglänzenden, farblosen Blättchen abschied, welches oben beschrieben wurde. Dasselbe enthielt jedoch noch einige Procente salzsaures Aethylendiamin (nach dem Chlorgehalt 4 %, nach der Platinbestimmung 3,5 %), weshalb es in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder als Quecksilberchloriddoppelsalz abgeschieden wurde. Das hieraus dargestellte Platoäthylendiaminaminchlorid war rein.

0,3851 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,2084 Pt (= 54,12 %) und 0,3030 Grm. AgCl (= 19,46 % Cl). Rechnung: 54,17 % und 19,72 %.

Auch die Reactionen waren genau dieselben.

Wird dagegen Platosaminchlorid ganz auf dieselbe Weise mit Aethylendiamin behandelt, so wird fast ausschliesslich $Pt_2.en_2.en_2.Cl_4$ erhalten, welches durch absoluten Alkohol ohne Aether abgeschieden werden kann. Hier treibt somit das Aethylendiamin einfach das Ammoniak aus und vereinigt sich sofort mit der entstandenen Verbindung. In dem so erhaltenen Platodiäthylendiaminchlorid wurden 50,49 % Platin gefunden (Rechnung 50,52 %).

II. Aethylendiaminluteokobaltsalze.

Aethylendiaminluteokobaltchlorid, $(Co_2, 6C_2H_4N_2H_4).Cl_6, 6H_2O$.

Werden 5 Grm. Chloropureokobaltchlorid mit 40 Ccm. Wasser und 5—8 Grm. Aethylendiaminhydrat längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so löst sich zuerst und schnell das Purpureosalz mit der den basischen Roseokobaltsalzen eigenthümlichen Farbe. Allmählich wird aber die Flüssigkeit mehr gelblich und zuletzt, nach mehreren Stunden, tief orangegelb. Wenn eine kleine herausgenommene Probe auf Zusatz von absolutem Alkohol einen rein ledergelben Niederschlag giebt, während sich die darüber stehende Flüssigkeit nur schwach roth zeigt, wird das Ganze nach Abkühlen mit etwa 250 Ccm. absolutem Weingeist gefällt. Der sehr reichliche, voluminöse,

ledergelbe Niederschlag besteht aus, selbst unter dem Mikroskop, sehr kleinen Nadeln und wird unter Saugen mit Weingeist von 95 % ausgewaschen. So werden unschwer 90 % bis 95 % der theoretischen Menge gewonnen. In Wasser löst sich das Salz sehr leicht. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung und weiterem Concentriren neben Vitriolöl scheidet es sich in grossen, glänzenden, wohlausgebildeten, gelbbraunen Krystallen ab. Es sind gerade abgeschnittene Prismen, wahrscheinlich rhombisch, bisweilen aber von ganz hexagonalem Habitus. Neben Vitriolöl verwittert das Salz und verliert dabei alles Wasser. So auch bei 100°. — Das Salz bildet sich auch bei langem Stehenlassen in einer oxydirten Lösung von Kobaltchlorür in wässrigem Aethylendiamin und krystallisirt daraus in grossen Krystallen.

0,4239 Grm., lufttrocken, verloren bei 100° 0,0575 Grm. und ergaben, nach Schmelzen mit Soda, 0,456 Grm. AgCl und 0,0836 Grm. Co_3O_7 (= 17,27 % Co in dem bei 100° getrockneten Salze), welche in 0,1647 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurden.

0,4144 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0,0565 Grm. und dann nichts in 24 Stunden bei 100°. Beim Fällen der wässrigen Lösung in der Kälte mit ganz wenig überschüssigem Silbersalpeter wurden 0,4441 Grm. AgCl erhalten. Aus dem Filtrate wurde der Ueberschuss von Silber mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne gebracht und dann im Trockenschrank bei 102° getrocknet. Hierbei wurden 0,4421 Grm. wasserfreies Aethylendiaminluteokobaltnitrat erhalten (= 123,24 % des bei 100° getrockneten Chlorids; Rechnung: 123,01 %), und die wässrige Lösung des Nitrats krystallisirte neben Vitriolöl bis zum letzten Tropfen in braungelben Prismen.

0,3950 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0538 Grm. und das so Getrocknete ergab bei der Elementaranalyse 0,2234 Grm. H_2O und 0,2625 Grm. CO_2.

Bei 100°:		Rechnung:		Gefunden:	
2 Co	118	17,08	17,10		
12 C	144	20,80	—		20,98
48 H	48	6,95	—	69,30	7,27
12 N	168	24,31	—		
6 Cl	218	30,82	30,79	30,69	
$(Co_2, 6C_2H_4N_2H_4) . Cl_6$	691	100,00		99,99	
$6H_2O$	108	13,52	13,56	13,63	13,62

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich mit intensiv gelbbrauner Farbe. Concentrirte Lösungen sind fast undurchsichtig. Aus der wässrigen Lösung scheiden Silbersalze sofort

in der Kälte alles Chlor ab (s. Anal. 2). Gegen Reagentien zeigt eine 2procentige Lösung Folgendes:

Conc. Salpetersäure fällt nicht, selbst bei 10 Vol. — Conc. Salzsäure fällt nicht, selbst bei 10 Vol. und verändert nicht beim Kochen. — Conc. Bromwasserstoffsäure fällt selbst bei 10 Vol. unvollständig. Der Niederschlag ist röthlich chamoisfarben und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus ziemlich kurzen, gerade abgeschnittenen Nadeln bestehend.

Jodkaliumlösung fällt nicht, aber festes Jodkalium erzeugt, jedoch erst wenn die Flüssigkeit damit fast gesättigt ist, einen röthlich chamois gefärbten Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop aus ziemlich langen Nadeln bestehend zeigt. — Jod in Jodkalium giebt einen dunkelbraunen, kaum krystallinischen Niederschlag. Wird aber zuerst 1 Vol. conc. Salzsäure zugefügt, so erzeugt Jod in Jodkalium einen voluminösen, graubraunen Niederschlag, so reichlich, dass das Ganze fast erstarrt, und unter dem Mikroskop erscheint derselbe als aus schwarzen oder dunkelbraunen, haarfeinen und gewöhnlich wie Haare gekrümmten Nadeln bestehend.

Quecksilberchlorid giebt sofort eine gelbe Trübung, welche sich sehr bald als chamoisgefärbter Niederschlag ansammelt. Derselbe besteht unter dem Mikroskop aus rhombischen Tafeln, sehr häufig zu vielerlei Aggregaten gezahnter Nadeln verwachsen.

Natriumplatinchlorid trübt sogleich gelb. Bald setzt sich ein ledergelber, körnigkrystallinischer Niederschlag ab. Unter dem Mikroskop zeigt derselbe gewöhnlich rectanguläre Tafeln und gerade abgeschnittene, häufig stark gestreifte Prismen. Eine concentrirtere Lösung des Chlorids giebt sehr bald schon mit Wasserstoffplatinchlorid denselben Niederschlag.

Kaliumplatinchlorür fällt sofort (schon aus einer 1procentigen Lösung des Chlorids) einen chamoisgefärbten Niederschlag; unter dem Mikroskop zeigt derselbe zugespitzte, gezahnte Nadeln, ausschliesslich aus rhomboïdalen Tafeln bestehend (vergl. unten).

Wasserstoffgoldchlorid erzeugt sofort eine prachtvollen, goldglänzenden Niederschlag von flachen, 1—2 Mm. langen, aber nicht gut ausgebildeten Nadeln.

Ferrocyankalium giebt in geringer Menge sogleich

einen röthlich chamoisgefärbten Niederschlag. Unter dem Mikroskop sehr flache, schlecht ausgebildete Nadeln. Der Niederschlag löst sich in einem reichlichen Ueberschuss des Fällungsmittels. — Ferridcyankalium fällt nicht sogleich oder beim kürzeren Stehenlassen. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure entsteht dagegen recht bald ein schöner, deutlich krystallinischer, glänzend gelbbrauner Niederschlag. Unter dem Mikroskop unregelmässig ausgebildete, flintenpfeilförmige rhombische Tafeln.

Phosphorsaures Natron (mit oder ohne Zusatz von Ammoniak), pyrophosphorsaures, schwefelsaures oder unterschwefelsaures Natron sind ohne fällende Wirkung.

Das Salz ist ungemein beständig. Nicht nur kann man es durch Abdampfen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade in die berechnete Menge des Nitrats verwandeln und durch Abdampfen des letzteren mit Salzsäure die ursprüngliche Menge des Chlorids wiedergewinnen (s. unten die Analyse des Nitrats), sondern, im Gegensatz zu allen Kobaltammoniakverbindungen, scheidet es durch Kochen mit Natron kein schwarzes Kobaltoxydhydrat ab. So wurde eine 2procentige Lösung des Salzes mit seinem gleichen Volumen 7procentigen Natrons vermischt und unter vollem Sieden auf das ursprüngliche Volumen eingedampft. Hierbei entwickelten sich nicht erkennbare Spuren Aethylendiamin, und die einzige sichtbare Veränderung war, dass die Lösung eine ein wenig mehr röthliche Nüance annahm. Aber beim Uebersättigen mit Salzsäure wurde sie wieder mehr gelblich und gab jetzt mit Jod in Jodkalium dasselbe charakteristische Superjodid wie die ursprüngliche Lösung. Ja selbst Schwefelammonium scheidet nicht augenblicklich schwarzes Schwefelkobalt ab; zuerst entsteht ein brauner Niederschlag, der allerdings sehr bald in Schwefelkobalt übergeht. Auch durch salpetrige Säure wird das Salz nicht verändert. Eine 2procentige Lösung wird durch eine conc. Lösung von salpetrigsaurem Natron nicht gefällt. Wird jetzt mit halbverdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt, und die letzte Menge salpetrige Säure durch Kochen ausgetrieben, so giebt Jod in Jodkalium denselben krystallinischen Niederschlag wie früher. Wiederholtes Kochen mit starkem Ammoniak verändert nicht die concentrirte Lösung. Aethylendiamin

wird nicht ausgetrieben, und nach Verjagen des Ammoniaks giebt die Lösung dieselben Reactionen wie zuvor und auch keinen Niederschlag mit pyrophosphorsaurem Natron; sie enthält daher keine Spur von gewöhnlichem Luteokobaltchlorid.

Wird die concentrirte Lösung mit überschüssigem, frisch gefällten Silberoxyd geschüttelt, so erhält man eine orangegelbe Lösung des chlorfreien Aethylendiaminluteokobalthydrats. Dieselbe reagirt stark alkalisch, fällt Metallsalze (z. B. Silberoxyd aus Silbersalpeter), treibt schon in der Kälte Ammoniak aus Ammoniumsalzen aus, zieht Kohlensäure aus der Luft u. s. w. Diese Base ist so beständig, dass die concentrirte Lösung langes Kochen verträgt ohne andere Veränderung, als die oben erwähnte, welche das Chlorid durch Kochen mit Natron erleidet. Nach Einengen beim Kochen über offener Flamme, Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Salzsäure liefert sie das unveränderte Chlorid. Beim Einengen neben Vitriolöl wird das Hydrat als strahligkrystallinische, dunkel orangegelbe, zerfliessliche Masse erhalten, die allerdings ein wenig Kohlensäure enthält, aber beim Neutralisiren mit Salzsäure das unveränderte Chlorid liefert.

Aethylendiaminluteokobalt-Platinchlorid,
$(Co_2, 6C_2H_4N_2H_4)Cl_6, 3PtCl_4, 12H_2O$,

wird aus der einigermassen concentrirten Lösung des Chlorids mit Wasserstoffplatinchlorid erhalten. Die Gestalt und das Aussehen des Niederschlags ist oben erwähnt. Einmal abgeschieden, ist er in kaltem Wasser fast unlöslich. In Weingeist löst das Salz sich nicht, wohl aber in verdünnter Salzsäure und aus dieser Lösung lässt es sich durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist unverändert wieder abscheiden. Hier entstehen somit nicht wie bei Luteokobaltchlorid[1]) in saurer und neutraler Lösung verschiedene Salze. Neben Vitriolöl verliert das Salz schnell (in 24—48 Stunden) die 6, dann sehr langsam die übrigen 6 Mol. Wasser. Bei 100° geht im Verlauf von ein paar Stunden alles Wasser fort.

0,5568 Grm., an der Luft getrocknet, verloren in 24 Stunden neben Vitriolöl 0,0307 Grm. = 5,51 %. Dann war der Gewichtsverlust in je

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 422 ff.

24 Stunden anfangs nur 1 bis 2 Mgrm. und schliesslich noch weniger. Erst nach ein paar Monaten war der Gewichtsverlust constant = 0,0613 Grm.

0,4366 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0491 Grm. und gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,5844 Grm. AgCl und 0,1686 Grm. Co_6O_7 + Pt (= 43,51 % des wasserfreien Salzes; Rechnung: 43,49 %); daraus wurden erhalten 0,2021 Grm. $CoSO_4$ + Pt und 0,1322 Grm. Pt.

0,4360 Grm. (desgl., aus saurer Lösung mittelst Weingeist erhalten) verloren bei 100° 0,0498 Grm. und lieferten 0,5761 Grm. AgCl = 36,86 % Chlor im wasserfreien Salze sammt 0,1652 Grm. Co_6O_7 + Pt = 42,72 %. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass hier dieselbe Verbindung vorliegt, ob auch vielleicht mit ein wenig Aethylendiaminluteokobaltchlorid verunreinigt.

Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:	
2 Co	118	6,93	—	6,87
$6 C_2H_4N_2H_4$	360	21,15	—	—
3 Pt	585	34,37	—	34,20
18 Cl	639	37,55	—	37,32
$(Co_2 . 6 C_2H_4N_2H_4) . 3 PtCl_6$	1702	100,00	—	—
$12 H_2O$	216	11,26	11,01	11,25

Aethylendiaminluteokobalt-Platinchlorür, $(Co_2, 6 C_2H_4N_2H_4)Cl_6, 3 PtCl_2$.

Wie das Salz sich aus neutraler Lösung abscheidet, ist schon oben erwähnt. In verdünnter salzsaurer Lösung erscheint der Niederschlag erst beim Stehenlassen und besteht dann aus glänzenden, gelbbraunen, rhomboidalen Tafeln von 63°. Aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, sind dieselben gross, rothbraun und von starkem Glanze. Das Salz ist in Wasser fast, in Weingeist ganz unlöslich. Lufttrocken verliert es nur Spuren neben Vitriolöl sowie bei 100°. Das Analysirte war aus salzsaurer Lösung dargestellt.

0,4052 Grm., bei 100° getrockn., ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,4604 Grm. AgCl und 0,2002 Grm. Co_6O_7 + Pt, welche in 0,2431 Grm. $CoSO_4$ + Pt verwandelt wurden. Daraus wurden 0,159 Grm. Pt erhalten.

Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:
2 Co	118	7,93	7,90
$6 C_2N_4N_2H_4$	360	24,18	—
3 Pt	585	39,28	39,24
12 Cl	426	28,61	28,36
$(Co_2, 6 C_2H_4N_2H_4) . 3 PtCl_4$	1489	—	—

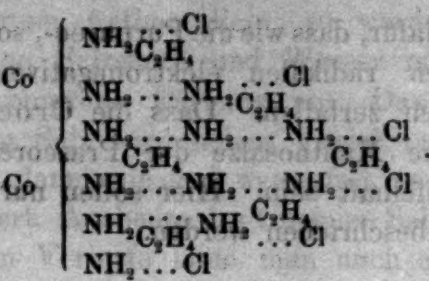
Aethylendiaminluteokobaltnitrat, $(Co_2, 6C_2H_4N_2H_4).6NO_3$.

Das Salz kann 1. aus dem Chlorid erhalten werden beim Abdampfen der Lösung desselben auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure (vergl. auch oben S. 9); — 2. ganz wie das Chlorid, nur mit Anwendung von Nitratopurpureokobaltnitrat oder Luteokobaltnitrat statt des Chloropurpureochlorids; das Luteokobaltnitrat wird jedoch ziemlich langsam durch das Aethylendiamin zersetzt. Mit Weingeist gefällt ist auch dieses Salz ein ledergelber Niederschlag, der sich in Wasser leicht, doch schwieriger als das Chlorid auflöst. Schwieriger löst es sich in Salpetersäure, die es jedoch nicht aus der wässrigen Lösung abscheidet. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung kann es in ziemlich grossen, meist rectangulären, jedoch selten gut ausgebildeten Tafeln erhalten werden. Die wässrige Lösung giebt dieselben Reactionen wie das Chlorid. Wird das Nitrat zweimal mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und dann im Trockenschrank bei 100° getrocknet, so liefert es die berechnete Menge des Chlorids. Wasserfrei.

0,3862 Grm., bei 100° getr., wobei das lufttrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers verloren hatte, ergaben nach zweimaligem Abdampfen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 100° 0,3142 Grm. Chlorid, welche schon bei einmaligem Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure wieder 0,3860 Grm. Nitrat lieferten; wieder zweimal mit Salzsäure verdampft, blieben 0,3141 Grm. Chlorid, welche zuerst mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade eingedampft wurden und dann wie gewöhnlich 0,1403 Grm. $CoSO_4$ lieferten.

Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:
$2CO$	118	13,88	13,83
$6C_2H_4N_2H_4$	360	42,36	—
$6NO_3$	372	43,76	43,65
$(Co_2, 6C_2H_4N_2H_4).6NO_3$	850	100,00	—

Die Farbe, die Zusammensetzung und das ganze chemische Verhalten lassen wohl keinen Zweifel, dass diese Verbindungen den Luteokobaltsalzen ganz entsprechen, und dass somit die Constitution z. B. des Chlorids durch folgendes Symbol ausgedrückt werden kann:



III. Dichloropraseokobaltsalze des Aethylendiamins.

Die grüne Farbe und die Zusammensetzung dieser Verbindungen entsprechen dem schon von Gibbs und Genth[1]) beobachteten, von Fr. Rose[2]) sorgfältig untersuchten und analysirten Praseokobaltchlorid, während andererseits das chemische Verhalten derselben sie als vollständig analog mit den von mir früher[3]) untersuchten Dichlorotetrapyridinrhodiumsalzen bezeichnet. Dass diese Rhodiumsalze den Praseokobaltsalzen entsprechen, darauf schienen schon Vortmann's[4]) Untersuchungen über die letzteren zu deuten, obwohl ähnliche Doppelsalze wie das von ihm beschriebene Praseochloridnitrat und Praseochloriddichromat nicht selten auch unter den Roseo- und besonders unter den Luteosalzen vorkommen. Die grosse Unbeständigkeit der Praseokobaltsalze erlaubte aber bisher nicht festzustellen, dass in ihnen 4 Aequivalente elektronegatives Radikal vorhanden sind, die ähnlich wie die zwei in den Purpureosalzen ein eigenthümliches Verhalten zeigen, so dass z. B. in dem Chlorid nur 2 von den 6, in dem Dichloronitrat keins von den 4 Chloratomen in der Kälte durch Silbersalze gefällt werden. Auch gelang es Vortmann nicht, das Platinchloriddoppelsalz darzustellen, wodurch die Werthigkeit des Praseokobaltradikals einigermassen gesichert werden konnte. In beiden Beziehungen bietet nun die Aethylendiaminreihe durch ihre weit grössere Beständigkeit entschiedene Vortheile dar und scheint geeignet, in mehreren Richtungen Licht über die Constitution der Kobaltbasen zu verbreiten. Auch habe ich

[1]) Researches on the ammonia-cobalt bases (Smithson. Contribut. 1856.) S. 13 u. 42.

[2]) Unters. über ammon. Kobalt-Verbind. Heidelberg 1871, S. 44.

[3]) Dies. Journ. [2] 27, 478.

[4]) Ber. 10, 1454; 15, 1892, 1896, 1897.

sichere Beweise dafür, dass wie die Purpureo-, so auch die Praseosalze, nach den radikalen elektronegativen Elementen in mehrere Gruppen zerfallen. Dass die Croceokobaltsalze von Gibbs[1]) die Xanthosalze der Praseoreihe constituiren, kann kaum zweifelhaft sein. Hier sollen nur die Dichloroverbindungen beschrieben werden.

Dichlorodi-äthylendiaminkobaltchlorid, $Cl_4.[Co_2, 4C_2H_4N_2H_4].Cl_2$.

Zur Darstellung kann man 20 Grm. reines krystallisirtes Chlorkobalt in 50 Ccm. kaltem Wasser lösen und zu der klaren Flüssigkeit 15 Ccm. Aethylendiaminhydrat[2]), in 10 Ccm. Wasser gelöst, hinzufügen. Ohne Rücksicht auf die hierdurch bald eintretende braunrothe Trübung leitet man während einiger Stunden Luft durch das Gemenge. Zu der jetzt klaren, aber sehr dunkelbraunen Flüssigkeit fügt man 100 Ccm. conc. Salzsäure, wodurch ein grauvioletter, sich in der Flüssigkeit lange Zeit schwebend haltender Niederschlag (unter dem Mikroskop als haarfeine Nadeln und Rosetten von solchen erscheinend) entsteht. Bei einstündigem Erhitzen im Wasserbade wird die Flüssigkeit klar und tief schwarzblau, etwa wie Gallustinte. Beim Stehen bis zum nächsten Tage hat sich bisweilen ein reichlicher, grosskrystallinischer Niederschlag von dunkelgrünen, rhombischen Tafeln abgeschieden. Häufig erscheint aber selbst bei mehrtägigem Stehen kein Niederschlag, bevor man eine Spur der Krystalle zusetzt, wo er dann reichlich erscheint. Nach eintägigem ruhigem Stehen werden die Krystalle auf einem Trichter, dessen Spitze mit einem Filterchen von feinem Platindrahtnetz versehen ist, durch Saugen von der Mutterlauge befreit und mit concentrirter Salzsäure gewaschen, in welcher sie ganz unlöslich sind. Dieselben bestehen aus einem eigenthümlichen Chlorhydrat der Verbindung, welches unten näher erwähnt werden soll. Verdrängt man, wenn die Waschflüssigkeit farblos geworden, die Salzsäure zuerst durch ein Gemisch von gleichen Vol. absolutem Alkohol und Aether und

[1]) Proceed. of the Amer. Acad. of arts and sciences 10, 2ff. 1875.

[2]) Bei mehr Aethylendiamin entsteht leicht gleichzeitig mit dem Praseochlorid Aethylendiaminluteochlorid, von dem ersteres schwer zu trennen ist.

dann mit absolutem Aether allein, so werden die Krystalle unter Verlust von Salzsäure und Wasser matt und nehmen eine andere chromgrüne Färbung an. Das säurefreie, fast trocken gesogene Salz wird neben Vitriol in 24 Stunden getrocknet und ist dann rein und wasserfrei, so dass es bei 100° nur Spuren verliert. Ausbeute des trocknen Salzes 9 bis 11 Grm. — Mit geringem Verluste kann man auch einfach die obige, mit conc. Salzsäure versetzte Flüssigkeit auf dem siedenden Wasserbade bis $^1/_3$ abdampfen und die nach Erkalten und Stehen reichlich abgeschiedenen Krystalle des Chlorhydrats mit kalter halbverdünnter Salzsäure von Kobaltchlorid und anderen Unreinigkeiten trennen, dann auf ein gewöhnliches Filter bringen und mit halbverdünnter Salzsäure waschen, bis die Waschflüssigkeit rein grün geworden, dann die Salzsäure zuerst mit absolutem Weingeist verdrängen und schliesslich das vom Filter Abgeschüttelte neben Vitriolöl und Kalihydrat getrocknete Salz 24 Stunden auf 100° erhitzen.

0,4426 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,6676 Grm. AgCl und 0,1234 Grm. Co_3O_4, welche in 0,2415 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurden.

Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:
2 Co	118	20,67	20,77
$4 C_2H_5 . N_2H_4$	240	42,03	—
6 Cl	213	37,30	37,31
$Cl_4 . [Co_2, 4 C_2H_4N_2H_4] . Cl_2$	571	100,00	—

Das Salz löst sich in weniger als 4 Thln. kaltem Wasser mit etwa derselben Farbe wie grünes Chromchlorid. Die Lösung reagirt neutral. In absolutem Alkohol ist es ganz, in Weingeist von 95% fast ganz unlöslich. Doch wird auch die concentrirte wässrige Lösung selbst durch 6 bis 8 Vol. absoluten Weingeist nicht gefällt. Setzt man aber zu diesem Gemenge Aether in Antheilen, so scheidet das Salz sich allmählich als smaragdgrüner, deutlich krystallinischer Niederschlag fast vollständig ab. Derselbe zeigt sich unter dem Mikroskope als aus kurzen, 4-, 6- und 8seitigen Prismen bestehend, bald schief abgeschnitten, bald in einem oder mehreren Domen endigend. Wird die wässrige Lösung zum Sieden erhitzt, so durchläuft sie verschiedene Farbennüancen und wird schliesslich dunkelblauviolett, fast undurchsichtig. Beim Ein-

dampfen auf dem Wasserbade hinterlässt sie nun ein violettes Gummi, das auf Zusatz von wenig Wasser in ein tief blauviolettes Krystallpulver übergeht. Schon in der Kälte erleidet, wie es scheint, die concentrirte Lösung des grünen Salzes dieselbe Veränderung: nach 24 Stunden erscheint sie schwarzgrau, nach weiteren 24 Stunden tief blauviolett und trocknet jetzt neben Vitriolöl zu dunkelvioletten Kryställchen ein, welche jedoch mit grünem Salze vermischt sind. Ueber die Veränderungen, welche das grüne Salz hierbei erleidet, hoffe ich später Näheres berichten zu können.

In halbverdünnter Salzsäure löst sich das grüne Salz wenig in der Kälte, beim Erwärmen aber ziemlich reichlich anfangs mit grüner Farbe, die bei weiterem Erhitzen in eine tief graublaue übergeht. Beim Erkalten und Stehenlassen krystallisirt das Chlorhydrat.

Eine kalt und frisch bereitete 5procent. Lösung des grünen Salzes zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Conc. Salzsäure erzeugt nach längerem Stehenlassen verhältnissmässig grosse dunkelgrüne Krystalle des Chlorhydrats (s. u. S. 24).

Conc. Bromwasserstoffsäure setzt nach kürzerem Stehen ähnliche Krystalle ab.

$^1/_4$ normale Jodkaliumlösung giebt bald einen dunkelgrünen, krystallinischen Niederschlag (unter dem Mikroskop kurze, dicke Prismen mit vielerlei Combinationen).

Conc. Salpetersäure scheidet erst bei längerem Stehen einzelne grüne Krystalle ab, aber

verdünnte Schwefelsäure (1:2), in reichlichem Ueberschusse angewendet, fällt fast vollständig smaragdgrünen Niederschlag der Dichloronitrate (s. u. S. 23), während die obenstehende Flüssigkeit in der Reagenzröhre farblos erscheint.

Verdünnte Schwefelsäure fällt nicht, selbst nach Zusatz von mehreren Vol. Weingeist. Auch Wasserstoffsiliciumfluorid ist ohne fällende Wirkung.

Wasserstoffplatinchlorid giebt sogleich einen hellgrünen krystallinischen Niederschlag (s. u. S. 22). Die Fällung ist sehr annähernd vollständig.

Kaliumplatinchlorür fällt bald und sicherlich voll-

ständig dunkelgrün und deutlich krystallinisch. Unter dem Mikroskop ziemlich kurze, schief abgeschnittene Prismen.

Wasserstoffgoldchlorid giebt sogleich einen reichlichen, voluminös-krystallinischen, zeisiggrünen Niederschlag, der sich bald absetzt und dann unter dem Mikroskop als aus kurzen, dicken, gewöhnlich rectangulären Prismen bestehend erscheint.

Quecksilberchlorid fällt sogleich und fast ganz vollständig hellmalachitgrün und silberglänzend krystallinisch (s. u. S. 21).

Ferrocyankalium färbt die Lösung blutroth, fällt aber nicht.

Ferridcyankalium erzeugt sofort grünen, krystallinischen Niederschlag (unter dem Mikroskop kurze, gewöhnlich schief abgeschnittene Nadeln).

Natriumdithionat giebt nach kurzem Stehen grüne, schon mit blossem Auge erkennbare Nadeln (unter dem Mikroskop schief abgeschnittene, bald ganz kurze, 4seitige, rhomboëderähnliche, bald lange, bisweilen 6seitige Prismen).

Kaliumdichromat fällt reichlich gelbgrün (unter dem Mikroskop kleine, flache, unregelmässig ausgebildete Nadeln).

Jod in Jodkalium giebt reichlichen, braunen Niederschlag, der auch bei 500facher Vergrösserung nur eben krystallinisch erscheint.

Kaliumchromat und Ammoniumoxalat sind ohne fällende Wirkung. Auch gewöhnlich-phosphorsaures und pyrophosphorsaures Natron fällen die schwach essigsaure Lösung nicht. Ohne Essigsäure durchläuft die Lösung mit diesen Reagentien eine Reihe graugrüner und grauvioletter Nüancen und wird schliesslich violettroth. — Schwefelammonium scheidet sogleich, Schwefelwasserstoffwasser erst nach kurzer Zeit schwarzes Schwefelkobalt ab.

Natron oder Ammoniak ändert sogleich die grüne Farbe in eine violettrothe, wahrscheinlich unter Bildung von einem basischen Roseosalz (vergl. S. 21). Das Salz kann mit reichlichem Natron längere Zeit ohne andere Veränderung in dem Wasserbade erhitzt werden. Erst bei sehr langem Erhitzen scheidet sich ein wenig schwarzes Kobaltoxydhydrat ab,

vollständige Zersetzung wird aber auch nicht bei zweistündigem Erhitzen erreicht.

Ueberschüssiger Silbersalpeter fällt aus der kalt und frisch bereiteten Lösung nur $^1/_3$ des Chlors (gef. 2,02 At.) Das allmählich trübe werdende Filtrat scheidet beim Kochen alles rückständige Chlor als Chlorsilber aus und wird dabei roth.[1]) Hieraus, sowie aus dem Verhalten des Chlorids gegen verdünnte Salpetersäure, aus dem Verhalten des Dichloronitrats gegen Silbersalze (s. u.) und aus der Zusammensetzung der Platinchlorid- und Quecksilberchloriddoppelsalze kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass das metallähnliche Radical der Dichloropraseokabaltsalze 4 At. Chlor enthält und zweiwerthig ist, so dass die Constitution des Chlorids der Aethylendiaminreihe durch folgendes Symbol ausgedrückt werden kann:

$$Cl_4 . Co_2 \cdot \begin{matrix} NH_2 C_2H_4 NH_2 \ldots . NH_2 \ldots . NH_2 \ldots . Cl \\ NH_2 \ldots . NH_2 \ldots . NH_2 \ldots . NH_2 \ldots . Cl \end{matrix}$$

und dem entsprechend die des gewöhnlichen Praseochlorids durch folgendes:

$$Cl_4 . Co_2 \cdot \begin{matrix} NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . Cl \\ NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . Cl \end{matrix}$$

Während den für die übrigen besser bekannten Kobalt-Chrom- und Rhodiumammoniaksalze von Blomstrand und mir gegebenen Formeln eine gewisse Willkürlichkeit in der Vertheilung der Ammoniakgruppen nicht abgesprochen werden kann, so ist hier gar keine Zweideutigkeit möglich, um so weniger als wir in dem ausgeprägten Praseocharakter der Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze ein sicheres Zeugniss haben, dass hier nicht secundäre oder gar tertiäre Ammoniakverbindungen vorliegen.

Beim Schütteln mit frisch gefällten Silberoxyd giebt die wässrige Lösung des Dichlorochlorids alles Chlor als Chlorsilber ab und wird dabei carmoisinroth. Diese Lösung reagirt stark alkalisch, fällt aus Silbersalzen Silberoxyd u. s. w., zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt schon in der Kälte aus Ammoniaksalzen Ammoniak aus. Sie enthält somit eine starke Base, jedoch nicht die der Dichlorodi-Aethylendiamin-

[1]) 0,4592 Grm., bei 100° getr., ergaben in der Kälte 0,2333 Grm. AgCl = 12,57 % Cl (2 At. = 12,44).

kobaltsalze, sondern wahrscheinlich die einer Reihe, welche in einem ähnlichen Verhältniss zu dem Dichlorochlorid steht wie Roseohydrat zu Chloropurpureochlorid. In der That bleibt die alkalische Lösung bei Neutralisation mit Salzsäure roth; wird sie aber mit Ueberschuss von conc. Salzsäure im Wasserbade abgedampft, so wird sie allmählich graugrün und scheidet, bei Verdampfen zur Trockne, bis zum letzten Tropfen grünes Dichlorochlorid (resp. Chlorhydrat) ab. Die Theorie lässt indessen zwei Salze voraussehen, welche zu dem Dichlorochlorid in demselben Verhältniss wie Roseo- zu Chloropurpureochlorid stehen, nämlich:

Co_2 { Cl, Cl, a a a a Cl[1], a a a a Cl, Cl, Cl	Co_2 { Cl, OH_2 . Cl, a a a a Cl, a a a a Cl, OH_2 . Cl, Cl	Co_2 { OH_2 . Cl, OH_2 . Cl, a a a a Cl, a a a a Cl, OH_2 . Cl, OH_2 . Cl
Praseokobaltchlorid	erstes Roseochlorid	zweites Roseochlorid.

Möglicher Weise ist das erste Roseochlorid identisch mit dem Salz, welches Fremy und besonders Cleve in der Chromreihe als Chlorotetraminchlorid, Vortmann in der Kobaltreihe als Oktaminpurpureochlorid beschrieb. Die Salze dieser Reihen enthalten in der That 2 Mol. Wasser, welche sie nicht ohne Zersetzung verlieren können; auch steht das genannte Kobaltsalz nach Vortmann's Untersuchungen[2]) in nahem Zusammenhang mit dem Praseokobaltchlorid. Das zweite Roseochlorid der Aethylendiaminreihe findet sich wahrscheinlich in obiger rothen, mit Salzsäure neutralisirten Lösung des Hydrats. Bei der ungemeinen Beständigkeit der Aethylendiaminkobaltsalze hoffe ich später Näheres darüber berichten zu können.

Dichlorodi-äthylendiaminkobalt-Quecksilberchlorid

$$Cl_4 . [Co_2, 4\,C_2H_4N_2H_4] . (HgCl_3)_2 .$$

Werden 2 Grm. des Dichlorochlorids in 50 Ccm. kaltem Wasser gelöst und mit 3 Grm. (reichlich 3 Mol.) Quecksilberchlorid, in 100 Ccm. Wasser gelöst, versetzt, so ist die Fällung

[1]) a = NH_3.

[2]) Ber. 10, 1455 f.; 15, 1892.

sehr annähernd eine vollständige. Der hellmalachitgrüne, eigenthümlich silberglänzende, krystallinische Niederschlag wird mit Weingeist, der gar nicht löst, von überschüssigem Quecksilberchlorid befreit und an der Luft getrocknet. Ausbeute 3,85 Grm. (Rechn. 3,96). Unter dem Mikroskop zeigt sich das Salz als kleine, gewöhnlich farrenkrautähnliche Aggregate. In Wasser ist es fast unlöslich. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure löst sich das Salz mit schwarzvioletter Farbe, die beim Erkalten mehr violett wird. Beim längeren Stehenlassen setzt die Lösung dasselbe Salz in dunkelgrünen, millimetergrossen scharf ausgebildeten, anscheinend rhombischen Combinationen ab. Weder das gefällte noch das aus Salzsäure umkrystallisirte Salz verliert mehr als Spuren neben Vitriolöl oder bei zweistündigem Erhitzen auf 100°.

0,5367 Grm. (gefällt; neben Vitriolöl getrocknet) ergaben nach Lösen in lauwarmer Cyankaliumlösung und Fällen mit Schwefelwasserstoff 0,2225 Grm. HgS.

0,4110 Grm., aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; neben Vitriolöl getrocknet, ergaben auf dieselbe Weise 0,1708 Grm. HgS.

	Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:	
2 Hg	400	35,94	35,74	35,82.

Dichlorodi-äthylendiaminkobalt-Platinchlorid.

$$Cl_4.[Co_2, 4\,C_2H_4N_2H_4].PtCl_6.$$

Zur Darstellung wird 1 Grm. des Dichlorochlorids in 50 Ccm. kaltem Wasser gelöst und mit Wasserstoffplatinchlorid gefällt. Angewandt wurden 12 Ccm. einer 10procent. Lösung von $2\,HCl, PtCl_4, 6\,H_2O$, und das Filtrat war deutlich und stark gelb. Da 9,1 Ccm. genannter Lösung 1 Mol. Wasserstoffplatinchlorid entspricht, wird es wahrscheinlich, dass das Salz nur 1 $PtCl_4$ enthält. Der hellgrüne Niederschlag wurde ein Mal mit Wasser gewaschen, worin es jedoch nicht ganz unlöslich ist, dann säurefrei mit Weingeist, der nicht löst. Ausbeute: 1,54 Grm. (Rechn. 1,59). Unter dem Mikroskop zeigt sich das Salz als stark gezahnte, fast farrenkrautähnliche Blättchen. Beim Stehen mit verdünnter Salpetersäure (1:2) geht allmählich alles Platin in Lösung, während alles Kobalt in Gestalt des Dichloronitrats zurückbleibt. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers.

0,4013 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,6320 Grm. AgCl und 0,1571 Grm. Co_3O_7 + Pt, woraus 0,0859 Grm. Pt und 0,1351 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden.

	Bei 100°	Rechnung:	Gefunden:
2 Co	118	13,00	12,81
$4 C_2H_4N_2H_4$	240	26,43	—
Pt	195	21,48	21,40
10 Cl	355	39,09	38,96
$Cl_4[Co_2, 4 C_2H_4N_2H_4] . PtCl_6$	908	100,00	—

Dichlorodi-äthylendiaminkobaltnitrat, $Cl_4[Co_2 . 4 C_2H_4N_2H_4] . 2 NO_3$.

Löst man 2 Grm. des Chlorids in 25 Ccm. Wasser und fügt dann 200 Ccm. verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gew. + 2 Vol. Wasser) hinzu, so wird das Dichloronitrat fast vollständig als smaragdgrüner Niederschlag abgeschieden. 100 Ccm. des fast ganz farblosen Filtrats wurden kalt mit Silbersalpeter gefällt und so 0,4500 Grm. Chlorsilber erhalten. Das entspricht 2,01 At. Chlor für 1 Mol. des angewandten Chlorids. Schon hieraus folgt, dass das abgeschiedene Nitrat 4 At. Chlor enthält, was auch durch untenstehende Analyse vollständig bestätigt wird. Das Salz wurde mit derselben Salpetersäure, die als Fällungsmittel diente, und schliesslich säurefrei mit Weingeist von 95° Tr., welcher gar nicht auflöst, gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 2,14 Grm. (Rechn. 2,19). Unter dem Mikroskop erscheint es als dünne, rhombische Tafeln von 81° bis $81^1/_2$°, häufig parallel den Kanten gestreift und häufig vielfach verwachsen; das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100° in 24 Stunden.

0,4270 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten nach Schmelzen mit Soda, 0,3917 Grm. AgCl und eine Menge Co_3O_7, die in 0,2125 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurde.

Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:
2 Co	118	18,91	18,94
4 Cl	142	22,76	22,69.

Das Nitrat ist in Wasser weit schwieriger löslich als das Chlorid. Beim Kochen mit Wasser löst es sich leichter zu tiefviolettrother Flüssigkeit, welche jedoch beim Erkalten und Stehen wieder grüne Krystalle des ursprünglichen Salzes ab-

scheidet. Die kalt bereitete Lösung des Nitrats giebt mit Wasserstoffplatinchlorid dasselbe Doppelsalz wie das Chlorid. Von Quecksilberchlorid wird sie aber erst auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure gefällt. Silbernitrat giebt in der Kälte keinen Niederschlag, höchstens ein schwaches Opalisiren, beim Kochen wird aber alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden, indem die Flüssigkeit roth wird, aller Wahrscheinlichkeit nach unter Bildung eines Roseonitrats, dem oben (S. 21) erwähnten zweiten Roseochlorid entsprechend.

Dichlorodi-äthylendiaminkobaltchlorhydrat

$$Co_2 \begin{cases} Cl \\ Cl_2H \\ en\ en\ en\ en\ Cl_2, 4\,H_2O. \\ Cl_2H \\ Cl \end{cases}$$

Dies ist die ursprüngliche Verbindung, die aus der salzsauren Flüssigkeit auskrystallisirt. Nachdem die Krystalle mit concentrirter Salzsäure nach S. 16 gewaschen sind, wobei sie ihren Glanz behalten, werden sie, möglichst trocken gesogen, neben Vitriolöl und Kalihydrat getrocknet. Die so getrocknete Verbindung ist ziemlich luftbeständig und hält sich in wohlverschlossenen Gefässen sehr wohl. Sie bildet schön glänzende, dunkelgrasgrüne, gewöhnlich rhomboidale Tafeln von 81,5° und 98,5° und bisweilen von bis 7 Mm. Durchmesser. Auch kommt es vor, dass die spitzen Winkel abgeschnitten sind, so dass längliche, sechsseitige Tafeln erscheinen. Die Krystalle sind dichroïtisch (∥ der Diagonale zwischen den stumpfen Winkelspitzen: blau, + gelb, beide Farben mit einem Stich ins Grüne).

Das Salz verliert langsam Salzsäure beim Behandeln mit Aetheralkohol, schneller mit absolutem Alkohol und wird dabei matter chromgrün. Bei 100° verliert es langsam das Wasser nebst 2 Mol. Chlorwasserstoff und geht dabei, sowie bei fortgesetztem Waschen mit absolutem Alkohol oder mit Weingeist von 95% in das Dichlorid über. Es löst sich leicht, jedoch schwieriger als das Dichlorid, in kaltem Wasser mit stark saurer Reaction. In halbverdünnter Salzsäure ist es sehr schwer löslich, in concentrirter löst es sich nicht. Aus der wässrigen Lösung scheidet Silbersalpeter in der Kälte

4 At. Chlor als Chlorsilber ab, somit ausser den 2, welche auch das neutrale Chlorid auf diese Weise abgiebt, noch die 2 Mol. Chlorwasserstoff.

0,4322 Grm., neben Vitriolöl und Kalihydrat getrocknet, lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,1880 Grm. $CoSO_4$ und 0,6928 Grm. AgCl.

0,3670 Grm., gleich behandelt, verloren in 24 Stunden bei 100° 0,0743 Grm., dann nichts mehr, und lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,4411 Grm. AgCl. Der Rückstand nach dem Trocknen bestand daher aus reinem neutralen Chlorid (Rechn.: 37,30 %; gefund.: 37,27 % Cl.)

0,3956 Grm., gleich behandelt, wurden in 50 Ccm. kalten Wassers gelöst und in der Kälte mit überschüssigem Silbersalpeter gefällt. Erhalten wurden 0,3240 Grm. AgCl (= 4,06 Mol.)

		Rechnung:	Gefunden:
2 Co	118	16,48	16,56
8 Cl	284	39,66	39,65
2 HCl + 4 H_2O	145	20,22	20,25
6 Cl	213	29,75	29,72
4 Cl	142	19,83	20,16

Durch die Existenz dieser Verbindung zeigt sich eine merkwürdige Aehnlichkeit zwischen dem hexavalenten Kobaltdoppelatom und dem tetravalenten Platinatom. Beide enthalten 4 Valenzen von der Art, dass die damit verbundenen Chloratome nicht durch Silbersalze in der Kälte abgeschieden werden.[1]) Zwei von denselben sind ausserdem in beiden Fällen von der Beschaffenheit, dass die damit verbundenen Chloratome noch je 1 Mol. Chlorwasserstoff binden können. Während aber das Platinchlorid diesen Chlorwasserstoff erst bei gleichzeitigem Zersetzen abgiebt[2]), verliert das Aethylendiaminpraseochlorid denselben schon bei 100°. So verhält sich auch eine entsprechende Verbindung von Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorid mit Chlorwasserstoff, welche sich unter ähnlichen Verhältnissen wie das Kobaltsalz bildet und deren Existenz ein neues Zeugniss von dem Praseocharakter jener Rhodiumsalzreihe liefert.

Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorhydrat,
$Cl_4.[Rh_2, 4Pyr].Cl_2, 2HCl, 4H_2O$.

Zur Darstellung versetzt man die heisse conc. wässrige Lösung des Dichlorochlorids mit etwa 4 Vol. conc. Salzsäure,

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **16**, 349.

[2]) Topsöe, Resumé du Bull. de la Soc. R. Dan. des Sciences 1868.

wobei sich sofort das neutrale Chlorid in gewöhnlicher Gestalt von flachen, blassgelben Nadeln abscheidet. Lässt man aber den Niederschlag einige Wochen unter der Flüssigkeit stehen, so verändert er sich allmählich unter erheblicher Volumverminderung in rein und tief gelbe, glänzende Krystalle des Chlorhydrats, welche unter dem Mikroskop als scharf ausgebildete, vielflächige, mono- oder triklinische Combinationen erscheinen. Nach beendigter Umbildung werden sie einmal mit halbverdünnter Salzsäure gewaschen, möglichst trocken gesogen, vom Filtrum abgeschüttelt und neben Kalihydrat getrocknet. Die Verbindung hält sich dann gut in verschlossenem Gefässe. Mit Wasser zerfällt sie sogleich in Salzsäure und blassgelbes neutrales Dichlorochlorid.

0,4354 Grm., neben Kalihydrat getrocknet, lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,4155 Grm. AgCl und 0,0748 Grm. Rh.

0,3775 Grm., gleich behandelt, verloren bei 100°, schliesslich sehr langsam 0,0458 Grm. Wasser und Chlorwasserstoff; der Rückstand ergab 0,0849 Grm. Rh und 0,2710 Grm. AgCl, bestand somit aus reinem Dichlorochlorid (gef.: 19,56% Rh und 20,20% Cl; Rechn.: 19,60% und 20,26%).

		Rechnung:	Gefunden:	
2 Rh	206	17,22	17,16	17,19
8 Cl	284	23,78	23,61	—
2 HCl, 4 H_2O	143	12,12	—	12,22
6 Cl	213	17,85	—	17,76.

Wie das ganze allgemeine chemische Verhalten, zeigt besonders auch dieses eigenthümliche Chlorhydrat, dass die Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze als Analoga der Aethylendiaminpraseosalze aufzufassen sind. So lange wir nur jene Rhodiumverbindungen und die wenigen und wenig bekannten Ammoniakpraseosalze kannten, war eine solche Analogie kaum zu vermuthen. Die Aethylendiaminpraseoverbindungen stellen aber dieselbe als vollständig sicher fest.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt. November 1888.

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

IV. Abhandlung.

Ueber das Hydrazin;

von

Th. Curtius und R. Jay.

Tri-Azoessigsäure[1]) zerfällt durch Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren unter Aufnahme von 6 Mol. Wasser in Oxalsäure und Hydrazin:

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 + 6\,H_2O = 3\,(C_2O_4H_2) + 3\,N_2H_4.$$

Die Umwandlung der 3 Azogruppen der Tri-Azoessigsäure in 3 Mol. Hydrazin erfolgt in berechneter Menge.

Die Oxalsäure zerfällt bei diesem Process, je nachdem man schwächer oder stärker erhitzt, verdünntere oder concentrirtere Säuren anwendet, mehr oder weniger vollständig in Kohlensäure und Ameisensäure, so dass der Reaction auch die Gleichung:

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 + 6\,H_2O = 3\,CO_2 + 3\,HCOOH + 3\,N_2H_4$$

Rechnung trägt.

Zersetzt man die Aether der Tri-Azoessigsäure mit Mineralsäuren, so entsteht fast ausschliesslich Oxalsäure.

Das entstandene Diamid scheidet sich in Gestalt des betreffenden Mineralsäuresalzes, oder, bei der Zersetzung von Tri-Azoessigsäure durch Wasser, als ameisensaures Hydrazin aus.

Näheres über die Theorie der Hydrazinbildung aus jenen Azokörpern wird in der nächsten Abhandlung mitgetheilt werden.

Ausser durch obige Reaction ist bis jetzt noch Hydrazin dargestellt worden:

I. Durch Reduction von Diazoessigäther mit Zinkstaub und Eisessig[2]), oder mittelst Aluminium- oder Zinkfeile in alkalischer Lösung. Durch beide Arten der Reduction, namentlich aber durch die erstere, erhält man nur verhältnissmässig geringe Ausbeute an Hydrazin.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 581.

[2]) Ueber den normalen Verlauf dieser Reaction vergl. dies. Journ. [2] 38, 440.

II. Durch Kochen der farblosen, ihrer Constitution nach noch unbekannten Additionsprodukte von Diazoessigäther mit den Aethern ungesättigter Säuren (Fumarsäure, Zimmtsäure, z. B.:

$$C_3H_3N_2(CO_2CH_3)_3 + 2H_2O = N_2H_4 + C_2H_4(COOH)_2 + 2CO_2$$ [1])

Fumar-Diazoessigäther — Hydrazin — Bernsteinsäure.

Darstellung von Hydrazinsalzen aus Tri-Azoessigsäure.

Tri-Azoessigsäure wird nach der von Curtius und Lang angegebenen Methode [2]) aus tri-azoessigsaurem Natron dargestellt. Das nicht umkrystallisirte, jedoch sehr reine Rohprodukt wird durch Kochen mit Schwefelsäure auf folgende Weise zersetzt.

245 Grm. Tri-Azoessigsäure werden mit 2 Liter Wasser und 300 Grm. reiner, concentrirter Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Man überlässt die Flüssigkeit bei gelinder Wärme sich selbst, bis die lebhafte, anhaltende Kohlensäureentwicklung beendet ist. Hierauf erhitzt man auf dem Wasserbade weiter, bis die Lösung das Maximum der Entfärbung erreicht hat. Letztere ist nahezu vollständig. Nach dem Erkalten scheidet sich reines, schwerlösliches Hydrazinsulfat in farblosen Krystallen aus. Dasselbe wird über Glaswolle abgesaugt und dreimal mit kaltem Wasser abgespült. Wird die Mutterlauge so weit eingedampft, bis die zweite Krystallisation eben in der Wärme beginnt, so erhält man eine weitere Menge an farbloser, nahezu reiner Substanz, welche ebenso abgesaugt und gewaschen wird, wie die erste.

Den Mutterlaugen wird weiter alles Hydrazin durch Schütteln mit Bittermandelöl als Benzalazin [3]) $(C_6H_5CH)_2N_2$ (siehe dieses) entzogen.

a) Die rothgefärbte Mutterlauge von der Gewinnung der Tri-Azoessigsäure aus tri-azoessigsaurem Natron liefert noch sehr beträchliche Mengen von Benzalazin. Die-

[1]) E. Buchner: Ber. 21, 2637.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 534.

[3]) Als Azinverbindungen werden weiterhin diejenigen Derivate des Hydrazins bezeichnet, in welchen alle vier Wasserstoffatome substituirt sind. Näheres über diese Bezeichnungsart findet sich in der nächstfolgenden Abhandlung.

selbe enthält neben der grossen Menge Glaubersalz und freier Schwefelsäure Tri-Azoessigsäure in wässriger Lösung. Letztere Säure zersetzt sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure in der Kälte sehr allmählich in Oxalsäure und Hydrazinsulfat. Man darf die Lauge aber nicht erhitzen, um die Hydrazinbildung zu beschleunigen, da der grösste Theil des letzteren Körpers in diesem Falle unter dem Einfluss von fremden, verunreinigenden organischen Substanzen zerstört wird, sondern muss nach und nach das sich bildende Hydrazin durch Schütteln mit kleinen Mengen Benzaldehyd ausziehen. Nach wochenlangem Stehen ist die Hydrazinbildung in dieser Mutterlauge noch nicht beendet. Die Mutterlaugen werden daher am besten beliebig mit Wasser verdünnt in grossen Schüttelflaschen sich selbst überlassen und jeden zweiten oder dritten Tag mit etwas Benzaldehyd versetzt und geschüttelt. Man lässt stehen, bis das anfangs als ölige Trübung ausgeschiedene Benzalazin $(C_6H_5CH)_2N_2$ nach öfterem Schütteln flockig geworden ist, und filtrirt durch ein grosses Faltenfilter. Von letzterem wird das bräunlichgefärbte Benzalazin von Zeit zu Zeit heruntergespült, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, auf Tellern an der Luft getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

b) In den kaum gefärbten Mutterlaugen des auskrystallisirten Hydrazinsulfats findet sich neben Hydrazinsalz und überschüssiger Schwefelsäure nur Ameisensäure und Oxalsäure. Letztere verhindert, die letzten Mengen Hydrazinsulfat durch Krystallisation unmittelbar zu gewinnen. Man schüttelt daher auch diese Mutterlauge mit Benzaldehyd, und zwar, ohne einen Ueberschuss zuzusetzen, weil das ausgeschiedene Benzalazin sich sehr leicht in Bittermandelöl auflöst, saugt das sehr reine, hellgelbe Produkt ab, wäscht dasselbe mit Wasser und krystallisirt es einmal aus Alkohol um.

Dampft man die von Hydrazin nun gänzlich befreite Mutterlauge weiter ein, so destillirt Ameisensäure in grossen Mengen über, und nach dem Erkalten scheidet sich Oxalsäure in glänzenden Prismen aus.

Zu bemerken ist noch, dass man das Benzalazin, falls zu viel Bittermandelöl zugesetzt wurde, mit Aether der wässrigen Flüssigkeit entziehen und durch Verdunsten des letzteren wieder gewinnen kann, und, dass es für die Bildung des Benzalazins

ganz gleichgültig ist, ob die Mutterlaugen sehr sauer sind oder nicht.

Zur Ueberführung des Benzalazins in Hydrazinsalz und Bittermandelöl reinigt man die Substanz zunächst durch ein bis zweimaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem 90procent. Alkohol, bis dieselbe den scharfen Schmelzpunkt von 93° zeigt, bringt das Produkt in eine geräumige Retorte, setzt etwas mehr verdünnte reine Schwefelsäure oder Salzsäure (1:5) zu, als zur Zerlegung des Benzalazins in Benzaldehyd und Hydrazin nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CH)_2N_2 + 2H_2O + SO_4H_2 \text{ (resp. } + 2HCl)$$
$$= 2C_6H_5CHO + N_2H_4SO_4H_2 \text{ (resp. } N_2H_4\,2HCl)$$

erforderlich ist, und leitet Wasserdampf ein, bis kein Bittermandelöl mehr überdestillirt. Durch Eindampfen der in der Retorte zurückgebliebenen, farblosen Flüssigkeit erhält man ganz reines Hydrazinsulfat resp. Hydrazinbichlorhydrat.

Umgekehrt bildet dieses Verfahren eine ganz ausgezeichnete Methode zur quantitativen Gewinnung von ganz reinem Bittermandelöl, und, da alle aromatischen Aldehyde mit Hydrazin dem Benzalazin analoge Produkte liefern, zur Reindarstellung dieser Aldehyde überhaupt.

Die Ausbeute an Hydrazinsalz aus Tri-Azoessigsäure beträgt nach dem oben beschriebenen Verfahren etwa 90% der berechneten Menge. Nach dem ursprünglich angewandten Diazoessigäther berechnet, werden dagegen in Folge der noch verhältnissmässig mangelhaften Ueberführung des letzteren in triazoessigsaure Salze bis jetzt nur 50%—60% der Theorie an Hydrazin erhalten.

1 Kilo reiner Diazoessigäther sollte 1136 Grm. Hydrazinsulfat geben; erhalten wurden nur ca. 650 Grm reines Hydrazinsulfat.

Man kann auch das rohe tri-azoessigsaure Natron, ohne zunächst Tri-Azoessigsäure darzustellen, unmittelbar mit sehr verdünnter Schwefelsäure solange kochen, bis die Kohlensäureentwicklung beendet, und die Farbe der Lösung möglichst hell geworden ist. Man erhält, falls man das Natronsalz nach der von Curtius u. Lang angegebenen Methode[1]) sorgfältigst ge-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 534.

reinigt hat, nach dem Kochen mit Säure eine nur noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit; dieser wird nach dem Erkalten in der eben angegebenen Weise, mit möglichst wenig Benzaldehyd das Hydrazin entzogen. Die Ausbeute ist indessen nach diesem einfacheren Verfahren eine wesentlich geringere.

Darstellung von Hydrazin durch Reduction von Diazoessigäther.

A. Reduction in saurer Lösung.

Diazoessigäther wird durch Zinkstaub in einer ätherischen Eisessiglösung schliesslich zu Ammoniak und Glycocoll reducirt.[1]) Bevor indessen das Molekül der Diazoverbindung durch Reduction völlig in Ammoniak und Amidosäure zerfällt, bilden sich Hydrazinverbindungen. Erwartet wurde die Entstehung eines Hydrazinessigäthers nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2.R + 2H_2 = CH_2NH\,NH_2CO_2.R$$

Hydrazinessigäther.

Ein derartiger Körper konnte aber bis jetzt nicht isolirt werden. Die von Zink befreiten Lösungen reduciren schon in der Kälte Fehling's Lösung. Durch mehrmaliges Eindampfen zur Trockne wird diese Fähigkeit aber endlich vollständig aufgehoben, ein Beweis dafür, dass die Hydrazinverbindungen sich durch Einwirkung nebenher entstehender anderer organischer Körper zersetzen. Giesst man die ätherische Essiglösung nach der Reduction von Diazoessigäther mit Zinkstaub ab und verdunstet dieselbe nach Entfernung des Zinks mittelst Schwefelwasserstoff im Vacuum, so erhält man eine schlecht krystallisirende, zerfliessliche Masse, welche noch kein Chlorammonium enthält und Fehling's Lösung schon in der Kälte reducirt. Ein Theil dieses Rückstandes gab mit Natriumnitrit behandelt neben lebhafter Stickstoffentwicklung Diazoessigäther zurück, welcher auf die beschriebene Weise[2]) gereinigt wurde.

0,2107 Grm. gaben, mit verdünnter SO_4H_2 gekocht, bei 24° und 719 Mm. 45 Ccm. N; entspr. 0,04819 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $CHN_2CO_2C_2H_5$:	Gefunden:
$N_2 = 28$ 24,57 % N	22,88 % N.

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 440.

[2]) Das. 38, 401.

Der Rest der essigsauren Hydrazinverbindung wurde mit Wasser aufgenommen, mit wenig Salzsäure versetzt und wiederum über Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet. Aus dem nun besser krystallisirten Rückstande konnte ein Chlorhydrat in Gestalt regulärer, stecknadelkopfgrosser, weisser Krystalle von den Formen des Granatoëders isolirt werden. Dieselben reducirten nach sorgfältigem Abpressen Fehling's Lösung, gaben mit Platinchlorid versetzt lebhafte Gasentwicklung und schmolzen bei 197° unter Gasentwicklung zu einem klaren Glase.

Diese Krystalle, welche im Sommer 1883 von dem einen von uns[1]) schon erhalten wurden, waren unzweifelhaft Hydrazinbichlorhydrat, welches alle diese Eigenschaften zeigt.

Schüttelt man die bis zur Entfärbung mit Zinkstaub und Eisessig reducirte Diazoessigätherlösung sofort nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren des überschüssigen Zinkstaubes mittelst Benzaldehyd aus, so gewinnt man nur wenig Benzalazin. Hier entsteht zunächst unzweifelhaft eine Hydrazinverbindung der Essigsäure, welche nicht so leicht in saurer Lösung mit Benzaldehyd reagirt. Dampft man aber das Filtrat vor dem Zusatz von Bittermandelöl zunächst mit Salzsäure ein, so wird, wie eben schon erwähnt, und zwar gleichgültig, ob das Zink durch Schwefelwasserstoff oder Soda zuerst entfernt worden ist oder nicht, der grösste Theil des zunächst gebildeten Diamidsalzes gänzlich zerstört. Die Ausbeute an Benzalazin erscheint desshalb nach diesen Operationen eher verringert, als vermehrt.

B. Reduction in alkalischer Lösung.

Reducirt man Diazoessigäther mit Zinkfeile oder Zinkstaub, noch besser mit Aluminiumfeile in verdünnter Alkalilauge (1:10 aqu.), so erhält man, wenn man nach Beendigung der Reaction, welche durch Erwärmen unterstützt wird und durch plötzliche Auflösung der Diazoverbindung in der wässrigen Flüssigkeit charakterisirt ist, stark mit Wasser verdünnt, ansäuert und mit Benzaldehyd schüttelt, eine wesentlich bessere Ausbeute an Benzalazin. Indessen ist auch diese Methode bei weitem nicht so ergiebig, wie diejenige zur Darstellung des Hydrazins aus Tri-Azoessigsäure.

[1]) „Diazoverbindungen der Fettreihe" S. 91 u. 92.

Versuche zur Erläuterung der Bildungsweise des Hydrazins aus Tri-Azoessigsäure.

Tri-Azoessigsäure zerfällt beim Kochen mit Mineralsäuren unter Wasseraufnahme nach der Gleichung:

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3CO_2 + 3HCOOH$$

in Hydrazin, Kohlensäure und Ameisensäure; resp. nach der Gleichung:

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3C_2O_4H_2$$

in Hydrazin und Oxalsäure.

I. Der Stickstoff der Tri-Azoessigsäure geht quantitativ in Hydrazin über. — Die freie Säure wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, und das neben Oxalsäure zurückbleibende Hydrazinbichlorhydrat $N_2H_4\,2HCl$ in dem Apparate, welchen Curtius[1]) zur Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege angegeben hat, in salzsaurer Lösung mit überschüssigem Platinchlorid gekocht. Die Reaction geht, wie später noch nachgewiesen werden wird, im Sinne der Gleichung:

$$N_2H_4 . 2HCl + 2PtCl_4 = N_2 + 6HCl + 2PtCl_2$$

vor sich.

Das dem ausgeschiedenen Stickstoff entsprechende Luftvolum wurde gemessen, die zurückbleibende Flüssigkeit zur Trockne verdampft, mit Wasser wieder aufgenommen, das unlösliche Platinchlorür abfiltrirt und nach dem Glühen als Platin gewogen.

0,4999 Grm. Tri-Azoessigsäure von der Zusammensetzung $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ gaben nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Kochen mit Platinchlorid 109,4 Ccm. Stickstoff bei 21° und 739 Mm. (entsprechend 0,121018 Grm. Stickstoff bei 0° und 760 Mm.) und nach dem Glühen des abfiltrirten $PtCl_2$ 1,6405 Grm. Platin.

Berechnet:	Gefunden:
26,9 % N	26,6 % N
1,6959 Grm. Pt	1,6405 Grm. Pt.

II. Nachweis der Kohlensäure. — Aus obigem Versuche folgt schon, dass der bei der Zersetzung der Tri-Azo-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 417 u. f.

essigsäure entwickelten Kohlensäure kein Stickstoff mehr beigemengt sein kann. Die Kohlensäureabspaltung selbst geht indessen bei dieser Reaction nach in dem eben erwähnten Apparate ausgeführten Bestimmungen mehr oder weniger unvollständig vor sich, da ein Theil der Oxalsäure, aus welcher dieses Gas sich bilden muss, stets unzersetzt bleibt.

III. Nachweis der Ameisensäure. — Kocht man Tri-Azoessigsäure mit verdünnter Schwefelsäure in einem Kolben am Rückflusskühler bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und destillirt hierauf ab, so geht mit den Wasserdämpfen eine stechend riechende, stark saure Flüssigkeit über, welche nach den folgenden Versuchen aus reiner Ameisensäure besteht. Das wässrige Destillat wurde entweder mit Ammoniak oder Barytwasser neutralisirt, auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und schliesslich im Vacuum concentrirt.

Ameisensaures Ammonium $HCOONH_4$. — Das so erhaltene Ammonsalz krystallisirte in zolllangen, anisotropen, wasserhellen Tafeln, welche leicht in Wasser löslich sind, sauer reagiren, in der Kälte mit Natronlauge Ammoniak entwickeln und in concentrirter wässriger Lösung auf Zusatz von Silbernitrat ein anisotropes, krystallinisches, weisses, ziemlich leicht lösliches, in der Kälte beständiges Silbersalz ausfallen lassen, dessen erwärmte Lösung alsbald Silber unter Spiegelbildung ausscheidet. Das Ammoniumsalz reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und schmilzt zwischen 114°—116°.[1])

0,1500 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1049 Grm. CO_2 u. 0,1122 Grm. H_2O; entsprechend 0,02861 Grm. C u. 0,01247 Grm. H.

0,2137 Grm. gaben bei 15° u. 734 Mm. 42,3 Ccm. N; entsprechend 0,04782 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $HCOONH_4$:		Gefunden:
C = 12	19,05 % C	19,06 % C
H_5 = 5	7,94 „ H	8,31 „ H
N = 14	22,22 „ N	22,38 „ N
O_2 = 32	50,79 „ O	50,25 „ O
M = 63	100,00 %	100,00 %

[1]) Nach Grailisch, Jb. 1858, S. 281, schmilzt ameisensaures Ammonium schon bei 100°.

Ameisensaures Baryum $\begin{matrix}HCOO\\HCOO\end{matrix}\!\!>\!Ba$. — Das Salz krystallisirte beim Eindunsten im Vacuum wasserfrei in harten, kurzen, glasglänzenden, anisotropen Prismen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Dieselben geben beim Kochen mit Schwefelsäure den beissenden Geruch der Ameisensäure.

0,1715 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,0652 Grm. CO_2 und 0,0140 Grm. H_2O; entsprechend 0,01778 Grm. C und 0,001555 Grm. H.

0,5004 Grm. gaben, mit H_2SO_4 in wässriger Lösung gefällt, 0,5133 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3018 Grm. Ba.

Ber. auf $\begin{matrix}HCOO\\HCOO\end{matrix}\!\!>\!Ba$:		Gefunden:
$C_2 = 24$	10,57 % C	10,37 % C
$H_2 = 2$	0,88 „ H	0,91 „ H
$O_4 = 64$	28,19 „ O	28,39 „ O
$Ba = 137$	60,36 „ Ba	60,33 „ Ba
$M = 227$	100,00 %	100,00 %

IV. Nachweis der Oxalsäure. — Wird Tri-Azoessigsäure durch Mineralsäuren zersetzt, alles Hydrazin der Flüssigkeit durch Benzaldehyd entzogen und das Filtrat eingedampft, so erstarrt dasselbe zu einem Brei von Krystallen, welche aus reiner Oxalsäure bestehen. Die umkrystallisirte Substanz zeigte alle Eigenschaften dieser Säure.

Tri-Azoessigäther zerfällt nahezu vollständig beim Kochen mit Mineralsäuren in Oxaläther (resp. durch die verseifende Wirkung der Mineralsäure in Oxalsäure, Alkohol) und Hydrazin:

$$C_3H_3N_6(CO_2.R)_3 + 6H_2O = 3\begin{matrix}COO.R\\|\\COOH\end{matrix} + 3N_2H_4.$$

Bei der Zersetzung des Aethers mittelst Säuren in dem mehrfach erwähnten Apparat wurden nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure beobachtet; dieselben entstehen wahrscheinlich dadurch, dass durch Einwirkung der Mineralsäuren ein Theil des Tri-Azoessigäthers eher verseift wird, als die Hydrazinbildung beginnt.

Oxalsaurer Kalk $\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O$ erhalten durch Kochen von Tri-Azoessigäthyläther mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit Chlorcalcium.

0,1855 Grm. gaben stark geglüht 0,0711 Grm. CaO; entsprechend 0,05082 Grm. Ca.

Ber. für $\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2O$:		Gefunden:
Ca = 40	27,39 % Ca	27,39 % Ca.

Schwefelsaures Hydrazin $N_2H_4.SO_4H_2$, durch Zersetzen desselben Aethers mit Schwefelsäure erhalten.

0,0863 Grm. gaben, mit $BaCl_2$ gefällt, 0,1537 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,02113 Grm. S.

Ber. für $N_2H_4.SO_4H_2$:		Gefunden:
S = 32	24,615 % S	24,47 % S.

Salze des Hydrazins. Diammoniumsalze.

Hydrazin verbindet sich mit ein oder zwei Molekülen einbasischer Säuren zu sehr beständigen Salzen. Dieselben besitzen, selbst in saurer Lösung, ausserordentlich stark reducirende Eigenschaften, wobei Stickstoff und Wasser gebildet wird. Dieser Zerfall sichert ihnen eine bedeutende Zukunft in der Anwendung bei analytisch-chemischen Processen. Für sich erhitzt, zersetzen sie sich bei hoher Temperatur unter Bildung von Ammoniumsalzen, Stickstoff und Wasserstoff. Versetzt man Hydrazinsalze mit einem salpetrigsaurem Salze, so entweicht Stickstoff unter heftigem Aufschäumen. Von den untersuchten Verbindungen ist nur das Hydrazinsulfat in Wasser schwer löslich. In Alkohol sind die Körper sehr wenig oder gar nicht löslich. Die Salze des Hydrazins besitzen zum Theil ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, und zwar scheinen die meisten derselben mit den entsprechenden Salzen des Ammoniums isomorph zu sein, jedenfalls ist dies beim Bichlorid, wahscheinlich auch beim Sulfat der Fall. Hydrazinbichlorid zeigt sogar bei schnellem Auskrystallisiren dieselben charakteristischen federförmigen Gebilde, welche das Chlorammonium aufweist.

Von Salzen mit einem Molekül Säure wurde bisher das Monochlorhydrat untersucht.

Hydrazinbichlorhydrat $\begin{matrix}NH_2HCl\\|\\NH_2HCl\end{matrix}$ [1]) krystallisirt aus Wasser in grossen, glasglänzenden Octaëdern, die nach einer Messung, welche Herr Dr. Liweh im hiesigen mineralogischen Institute auszuführen die Güte hatte, dem regulären System angehören. Die Krystalle sind in kaltem Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in heissem absolutem Alkohol. Das Salz zieht mit Begierde Wasser an und schmilzt bei 198° unter Salzsäureentwicklung zu einem klaren Glase, dem Hydrazinmonochlorhydrat $\begin{matrix}NH_2.HCl\\NH_2\end{matrix}$. Es schmilzt und verzischt bei schnellem Erhitzen im Reagensrohr heftig und verpufft häufig unter Feuererscheinung, ein Zeichen, dass Wasserstoff entwickelt wird. Bei längerem Erhitzen auf 240° zerfällt das anfangs gebildete Monochlorhydrat vollständig in Chlorammonium, Stickstoff und Wasserstoff. Ein quantitativer Versuch, bei welchem die Salzsäure aufgefangen und das zurückbleibende reine Chlorammonium gewogen wurden, ergab, dass die schliessliche Zersetzung des Hydrazinbichlorhydrats nach der Gleichung

$$2\begin{matrix}NH_2HCl\\|\\NH_2HCl\end{matrix} = 2NH_4Cl + N_2 + H_2 + 2HCl$$

vor sich geht.

Ob hierbei nicht vielleicht auch das unbekannte Diimid $\begin{matrix}NH\\\|\\NH\end{matrix}$ entsteht, ist noch nicht ermittelt.

Die Verbrennungsanalysen der Hydrazinsalze müssen mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, da bei der gewaltsamen Zersetzung während des Schmelzens sich viel Oxydationsstufen des Stickstoffs bilden.

1. 0,1212 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14,5° und 741 Mm. 28,5 Ccm. N; entspr. 0,0326 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1771 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0959 Grm. H_2O; entspr. 0,01065 Grm. H.

0,1486 Grm. gaben, in NO_3H-haltigem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt, 0,4042 Grm. AgCl; entspr. 0,1000 Grm. Cl.

2. 0,0808 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0439 Grm. H_2O; entsprechend 0,00487 Grm. H.

[1]) Vergl. Curtius, Ber. 20, 1633.

0,1133 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 740 Mm. 27.7 Ccm. N; entspr. 0,03037 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $N_2H_4 . 2HCl$:		Gefunden: 1.	2.
$N_2 = 28$	26,66 % N	26,96 % N	26,80 % N
$H_6 = 6$	5,71 „ H	6,01 „ H	6,03 „ H
$Cl_2 = 71$	67,63 „ Cl	67,41 „ Cl	—
$M = 105$	100,00 %	100,38 %	—

Versetzt man Hydrazinbichlorid mit Platinchlorid in saurer Lösung, so erhält man kein Doppelsalz, sondern heftige Gasentwicklung. Platinchlorid wird dabei zu Platinchlorür reducirt, und der Gesammtstickstoff gasförmig abgeschieden.

Durch quantitative Versuche in dem mehrfach erwähnten Apparate wurde ermittelt, dass der Process sich nach der Gleichung:

$$N_2H_4 . 2HCl + 2PtCl_4 = N_2 + 6HCl + 2PtCl_2$$

vollzieht.

1. 0,1005 Grm. gaben beim Kochen mit conc. $PtCl_4$-Lösung bei 20° und 740 Mm. 25,4 Ccm. N (entsprechend 0,028277 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.) u. nach dem Glühen des ausgeschiedenen $PtCl_2$ 0,3510 Grm. Pt.

2. 0,0987 Grm. gaben bei 23° u. 739 Mm. 24,6 Ccm. N (entsprechend 0,02695 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.) u. nach dem Glühen des ausgeschiedenen $PtCl_2$ 0,3628 Grm. Pt.

Ber. nach obiger Gleichung:	Gefunden:
1. 26,67 % N	1. 28,13 % N
2. 26,67 „ N	2. 27,30 „ N
1. 0,3771 Grm. Pt	1. 0,3510 Grm. Pt
2. 0,3703 „ Pt	2. 0,3628 „ Pt.

Hydrazinmonochlorhydrat $\begin{matrix} NH_2 . HCl \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$

Erhitzt man Hydrazinbichlorhydrat bis 160°, so verliert die Substanz nach und nach reichlich Salzsäure. Durch längeres Erhitzen auf 180° wurde das Gewicht der Substanz constant. Der Verlust entsprach sehr nahe der Abspaltung von einem Molekül Salzsäure. —

1 Grm. Bichlorhydrat brauchte ungefähr 10 Stunden, bis dieser Punkt erreicht wurde, der Rückstand erstarrte zu einer äusserst schwer zerreiblichen krystallinischen Masse. Hydrazin-

monochlorhydrat löst sich schwer in siedendem, absolutem Alkohol; das aus der Schmelze erstarrte Salz musste stundenlang damit gekocht werden, bis es in Lösung ging. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet es sich in zolllangen, weissen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 89° und sind in Wasser überaus leicht löslich. Bei 240° zerfällt die Substanz in Chlorammonium, Stickstoff und Wasserstoff. In ihrem chemischen Verhalten zeigt sie alle charakteristischen Eigenschaften der Hydrazinsalze.

0,0965 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,1880 Grm. AgCl + 0,0107 Grm. Ag; entspr. 0,05003 Grm. Cl.

0,1017 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° u. 738 Mm. 37,5 Ccm. N; entspr. 0,04163 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

0,1501 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1044 Grm. H_2O; entspr. 0,01157 Grm. H.

Ber. auf $N_2H_4 . HCl$:			Gefunden:
N_2 = 28	40,88 % N		40,95 % N
H_5 = 5	7,30 „ H		7,71 „ H
Cl = 35,5	51,82 „ Cl		51,86 „ Cl
M = 68,5	100,00 %		100,52 %

Hydrazinsulfat $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \cdot H_2SO_4$

krystallisirt wasserfrei in dicken, glasglänzenden, optisch zweiaxigen Tafeln, oder langen dünnen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Dieselben sind unlöslich in Alkohol. 100 Theile Wasser von 22° lösen 3,055 Theile Hydrazinsulfat. Spec. Gew. 1,378. Hydrazinsulfat schmilzt bei 254° unter Gasentwicklung. Im Reagensrohr über der Flamme erhitzt, schmilzt es unter explosionsartiger Gasentwicklung und zerfällt durch weiteres Erhitzen in schwefligsaures Ammonium, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und grosse Mengen von Schwefel. Wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes kann man die Sulfatbildung dazu benutzen, um Hydrazin aus anderen Salzgemischen durch Schwefelsäure auszufällen. Die übrigen, leicht löslichen Hydrazinsalze geben in mässig conc. Lösung mit Schwefelsäure versetzt sofort einen Niederschlag von Hydrazinsulfat.

1. 0,1686 Grm. gaben, nach Carius, 0,3067 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,04211 Grm. S.

3. 0,5906 Grm. gaben, mit $BaCl_2$ direct gefällt, 1,0294 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,1414 Grm. S.

2. 0,4440 Grm. gaben, nach Carius, 0,8010 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,1200 Grm. S.

3. 0,3315 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,1652 Grm. H_2O; entspr. 0,0183 Grm. H.

1. 0,0758 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,0354 Grm. H_2O; entspr. 0,003932 Grm. H.

2. 0,2815 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1251 Grm. H_2O; entspr. 0,0139 Grm. H.

1. 0,1516 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° u. 734 Mm. 29,7 Ccm. N; entspr. 0,03362 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,2524 Grm. gaben bei 23° u. 743 Mm. 49 Ccm. N; entspr. 0,053958 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

	Berechnet auf:		Gefunden:		
	$N_2H_4 . SO_4H_2$		1.	2.	3.
N_2 = 28	21,54 % N		22,18 % N	21,38 % N	—
H_6 = 6	4,62 „ H		5,18 „ H	4,93 „ H	5,50 % H
S = 32	24,61 „ S		24,98 „ S	24,77 „ S	23,93 „ S
O_4 = 64	49,23 „ O		47,66 „ O	48,92 „ O	—
M = 130	100,00 %		100,00 %	100,00 %	—

Ameisensaures Hydrazin $\begin{matrix} NH_2 . HCOOH \\ | \\ NH_2 . HCOOH \end{matrix}$

erhält man durch Zersetzung von Tri-Azoessigsäure mit kochendem Wasser oder auch mit heissem, nicht ganz wasserfreiem Alkohol. Da das Salz in Wasser überaus leicht löslich ist, so trocknet die Flüssigkeit nur zu einem allmählich krystallisirenden Syrup ein. Nimmt man denselben mit wenig Wasser wieder auf und versetzt die Lösung mit absolutem Alkohol, so scheidet sich das Salz in weissen Flocken, welche aus kleinen Krystallnädelchen bestehen, aus. Bei der Zersetzung der Tri-Azoessigsäure mit Alkohol wurde der Körper in centimeterlangen, rechtwinkeligen Tafeln erhalten. Ameisensaures Hydrazin schmilzt bei 128° unter heftiger Gasentwicklung. Beim Kochen mit Schwefelsäure destillirt Ameisensäure über.

1. 0,1640 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1160 Grm. CO_2 und 0,0957 Grm. H_2O; entspr. 0,03163 Grm. C und 0,01063 Grm. H.

0,1362 Grm. gaben bei 16° und 739 Mm. 27,2 Ccm. N; entspr. 0,030820 Grm. N bei 0° 760 Mm.

2. 0,1340 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,0943 Grm. CO_2 und 0,0784 Grm. H_2O; entspr. 0,02571 Grm. C und 0,008711 Grm. H.

0,1373 Grm. gaben bei 22° und 740 Mm. 28,2 Ccm. N; entspr. 0,03108486 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $N_2H_4 . 2HCOOH$:		Gefunden: 1.	2.
$C_2 = 24$	19,35 % C	19,28 % C	19,18 % C
$N_2 = 28$	22,58 „ N	22,62 „ N	22,64 „ N
$H_8 = 8$	6,44 „ N	6,48 „ H	6,50 „ H
$O_4 = 64$	51,63 „ O	51,62 „ O	51,68 „ O
$M = 124$	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Kohlensaures Hydrazin. — Wässrige Hydrazinlösung zieht schon aus der Luft Kohlensäure an. Beim Verdunsten der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit im Vacuum blieb ein stark kaustischer Syrup zurück, welcher auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure die charakteristischen Niederschläge gab. Die Substanz ist sehr hygroskopisch, aber in Alkohol schwer löslich.

Essigsaures Hydrazin wurde durch Zersetzung von Hydrazinsulfat mit essigsaurem Baryt als weisse, krystallinische, sehr leicht in Wasser lösliche Masse erhalten.

Oxalsaures Hydrazin krystallisirt in kleinen, harten, glänzenden Krystallen aus, wenn man Tri-Azoessigsäure mit einer kalt gesättigten, wässrigen Oxalsäure-Lösung kocht. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das ameisensaure und essigsaure Salz.

Salpetersaures Hydrazin erhält man aus dem kohlensauren Salz durch Versetzen mit Salpetersäure als sehr leicht in Wasser lösliches, krystallinisches Salz.

Hydrazin N_2H_4; Hydrazinhydrat $N_2H_4 . H_2O$.

Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ selbst sind noch unbekannt. Höchst wahrscheinlich bildet das Diamid ein Gas oder eine niedrig siedende Flüssigkeit. Seine Molukulargrösse $= N_2H_4$ geht aus der Existenz eines Monochlorhydrates und aus dem ermittelten Molekulargewicht des Benzalazins und Cinnamylidenazins hervor (s. u.)

Das Diamid besitzt ausserordentliche Verwandtschaft zum Wasser und bildet, sobald es sich mit Wasser vereinigen kann,

ein Hydrat von der Zusammensetzung $N_2H_4 + H_2O$. Da nun, wenn man Hydrazin aus seinen Salzen in Freiheit setzen will, die Oxyde oder Oxydhydrate der Alkalien oder alkalischen Erden angewandt werden müssen, bei dieser Reaction aber nach der Gleichung:

$$N_2H_4(AH)_2 + M_2O = N_2H_4 + H_2O + 2MA$$

stets Wasser entsteht, so erhält man das Diamid immer in Gestalt seines Hydrates $N_2H_4 . H_2O$.

Hydrazinbichlorid wurde mit wasserfreiem Aetz-Kalk aus einem silbernen Destillationsgefäss, dessen aufsteigendes Rohr eine U-förmige Biegung nach unten besass, um jedes Ueberspritzen von alkalischer Lauge zu vermeiden, unter Ausschluss von Gummi und anderen Bindemitteln in ein silbernes, horizontal liegendes, mit Kalkstücken gefülltes Rohr hinein destillirt. Bei Anwendung von kleinen Mengen Hydrazinsalz drang kein alkalisch reagirendes Gas durch die Kalkschicht hindurch. Als hierauf das horizontal liegende Rohr schwach mit der Flamme erhitzt wurde, setzten sich Tropfen in der gläsernen Vorlage ab, welche sich beim Durchleiten eines Luftstromes nur ausserordentlich schwer verflüchtigten und aus Hydrazinhydrat bestanden.

Ebensowenig ist Baryumoxyd im Stande, Hydrazinhydrat in Wasser und Hydrazin su spalten. Der eine von uns[1]) hat in Gemeinschaft mit Herrn Schulz im hiesigen Laboratorium in der letzten Zeit Hydrazinhydrat in grossen Mengen durch Destillation von Hydrazinsulfat mit Kalilauge aus silbernen Gefässen und Fractioniren der übergehenden Flüssigkeit gewonnen. Es wird über diesen merkwürdigen Körper an besonderem Orte berichtet werden. Hier nur so viel:

Hydrazinhydrat hat die Zusammensetzung $N_2H_4 + H_2O$, nicht, wie man erwarten sollte, $N_2H_4 + 2H_2O = \begin{matrix} NH_3(OH) \\ | \\ NH_3(OH) \end{matrix}$ und bildet eine an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 119° ohne jede Veränderung siedet. Reines Hydrazinhydrat verändert sich in geschlossenen Gefässen nicht und ist fast geruchlos. Trotzdem sein Siedepunkt kaum 20° höher als derjenige des Wassers liegt, lässt es sich

[1]) Curtius.

von letzterem mit Leichtigkeit durch fractionirte Destillation nahezu vollkommen scheiden. Kochendes Hydrazinhydrat greift Glas stark an und zerstört Kork und Gummi sehr schnell. Es schmeckt laugenartig und hinterlässt auf der Zunge ein brennendes Gefühl. Hydrazinsalze sind für niedere Organismen, wie Herr Dr. Loew in München gütigst mittheilte, ein ausserordentlich starkes Gift.

Die Absorptionsstreifen, welche eine wässrige Blutlösung aufweist, verschwinden auf Zusatz einer Hydrazinsalzlösung fast momentan und zwar ausserordentlich viel schneller, als durch die entsprechende Menge Hydroxylaminsalz. — Hydrazin ist das stärkste Reductionsmittel, welches wir kennen. Eine neutrale Platinchloridlösung wird durch Kochen mit Hydrazinsalzen zu metallischem Platin reducirt, welches sich in schönen, silberglänzenden Stücken oder als Metallspiegel ausscheidet. In saurer Lösung reducirt es dagegen Platinchlorid, wie oben ausgeführt wurde, nur zu Platinchlorür. In derselben Weise fällt Hydrazinhydrat sämmtliche leicht reducirbare Metalle schon in der Kälte. Silber scheidet sich in compacten glänzenden Stücken von scheinbar krystallinischer Struktur aus. Mit sehr verdünnten Lösungen kann man Metallspiegel von tadelloser Schönheit erzeugen. Aus Aluminiumsalzen wird Thonerde, aus chromsauren Salzen Chromoxyd ausgefällt. Mit Quecksilberchlorid entsteht zunächst ein gelb gefärbtes Doppelsalz, welches schnell metallisches Quecksilber abscheidet. In saurer Lösung wird Eisenchlorid zu Eisenchlorür; Chlorkupfer zu Kupferchlorür reducirt. Hydrazinhydrat, auf Quecksilberoxyd oder auf Chinon getropft, explodirt. Ausführliche Untersuchungen über die zweifellos ungemein grosse Verwendbarkeit des Hydrazins bei analytischen Operationen sind im Gange.

Condensationsprodukte von Hydrazin mit Aldehyden.

Hydrazin verbindet sich, da die beiden Amidogruppen gleichwerthig sind, mit zwei Molekülen Aldehyd unter Wasseraustritt zu wohl charakterisirten Condensationsprodukten:

$$2R''O + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} N = R'' \\ | \\ N = R'' \end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Verbindungen zeichnen sich durch besondere Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Man scheidet desshalb das Hydrazin aus Verbindung mit Säuren am bequemsten durch Zusatz eines aromatischen Aldehyds ab. Diese Körper lösen sich aber mehr oder weniger leicht in Alkohol oder Aether und krystallisiren sehr schön aus diesen Lösungsmitteln. Durch kochendes Wasser werden sie nicht verändert. In verdünnten Säuren und Alkalien sind sie ebenfalls unlöslich; durch Kochen mit Säuren werden sie aber quantitativ unter Wasseraufnahme wieder in ihre Componenten gespalten:

$$\begin{matrix} N = R'' \\ | \\ N = R'' \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2R''O.$$

Benzalazin[1]), $\begin{matrix} N = CHC_6H_5 \\ | \\ N = CHC_6H_5 \end{matrix}$ oder $C_6H_5CH\begin{matrix} N \\ \diagup\diagdown \\ N \end{matrix}CHC_6H_5$,

bildet sich schon in allerverdünntesten sauren und alkalischen Lösungen von Hydrazin beim Schütteln mit Benzaldehyd. Die Flüssigkeit wird augenblicklich milchig und scheidet alsbald eine schwefelgelbe, flockige Masse ab, welche sich in viel überschüssigem Benzaldehyd auflöst und in diesem Falle mit Aether ausgeschüttelt werden muss. Die Flocken werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper scheidet sich in beliebig langen, glänzenden, hellgelben, anisotropen Prismen beim Erkalten aus. Benzalazin schmilzt bei 93°, ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. Mit Wasserdämpfen ist es wenig flüchtig. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es glatt in Benzaldehyd und das betreffende Salz des Hydrazins.

0,1610 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,0848 Grm. H_2O und 0,4753 Grm. CO_2; entspr. 0,009428 Grm. H u. 0,12962 Grm. C.

0,1081 Grm. gaben bei 23° und 741 Mm. 13,3 Ccm. N; entspr. 0,014606 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $N_2(CHC_6H_5)_2$:		Gefunden:
C_{14} = 168	80,77 % C	80,51 % C
H_{12} = 12	5,77 „ H	5,85 „ H
N_2 = 28	13,46 „ N	13,51 „ N
M = 208	100,00 %	99,87 %

[1]) Siehe S. 28 Anm. 3.

Benzalazin zerfällt beim Kochen glatt in Stickstoff und Stilben.

$$N_2(CHC_6H_5)_2 = N_2 + \begin{matrix} CHC_6H_5 \\ \| \\ CHC_6H_5 \end{matrix}.$$

11 Grm. reines Benzalazin wurden aus einem Fractionskölbchen überdestillirt. Die Masse ging bei schnellem Destilliren unter heftiger Siedeerscheinung (Gasentwicklung) zwischen 325° und 327° über. Die übergehende Flüssigkeit erstarrte sofort krystallinisch, enthielt aber noch reichlich Stickstoff. Beim nochmaligen Destilliren siedete der erhaltene Körper bei 310°, das dritte Mal zwischen 305° und 310°. Die sehr regelmässige Gasentwicklung hörte beim zweiten Destilliren plötzlich auf, und das Destillat zeigte sich nun stickstofffrei. Das farblose Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schied sich in grossen Blättern vom Schmelzpunkt 124° aus. Siedepunkt und Schmelzpunkt stimmen mit denjenigen des Stilbens überein. Die Analyse bestätigte, dass der Kohlenwasserstoff Stilben ist.

0,2300 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,7820 Grm. CO_2 u. 0,1445 Grm. H_2O; entspr. 0,2132 Grm. C u. 0,01605 Grm. H.

Ber. auf $(C_6H_5CH)_2$:		Gefunden:
C_{14} = 168	93,32 % C	92,72 % C
H_{12} = 12	6,68 „ H	6,98 „ H
M = 180	100,00 %	99,70 %

Ob bei schnellem Destilliren von Benzalazin zunächst eine stickstoffhaltige Verbindung von constanter Zusammensetzung übergeht — wir analysirten einen Körper $N_2(CHC_6H_5)_3$ vom Schmelzpunkt 78° — ist zweifelhaft. Der Rückstand von der Stilbendarstellung besteht aus geringen Mengen eines Körpers, welcher aus Alkohol in grossen, dunkelgrünen, trichroïtischen Prismen krystallisirt.

Benzalazin wurde anfänglich für eine unzersetzt siedende Substanz gehalten, indem die sehr gleichmässige Stickstoffentwicklung nur als Siedeerscheinung betrachtet wurde.

Es wurde desshalb versucht, die Molekulargrösse nach V. Meyer's Methode im Schwefelbade auszuführen. Drei Versuche stimmten unter einander überein. Aus ihnen ging aber hervor, dass dem Benzalazin die halbe Molekulargrösse zukommt.

Gef. im Mittel:	Ber. auf $\frac{N_2(CHC_6H_5)_2}{2}$:
D = 3,729	D = 3,603
M = 107,62	M = 104

Der Zerfall des Benzalazins in Stickstoff und Stilben erklärt diese Erscheinung vollkommen. Um eine Bestätigung der Molekulargrösse des Diamids selbst zu erhalten, wurde das Molekül des Benzalazins nach der Methode von Raoult, durch die Beobachtung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Flüssigkeiten, bestimmt. Diese Bestimmungen wurden mit gütiger Erlaubniss des Herrn Professor Dr. E. Wiedemann im hiesigen physikalischen Institute ausgeführt. —

In Eisessig-, wie in Benzollösung ergaben sich Zahlen, welche die Formel: $\begin{matrix} N = CH.C_6H_5 \\ | \\ N = CH.C_6H_5 \end{matrix}$ bestätigten.

1. Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig durch Benzalazin.

E = Erstarrungspunkt des Eisessigs.

E′ = Erstarrungspunkt von 102,47 Grm. desselben Eisessigs, in welchem 0,9095 Grm. Benzalazin aufgelöst waren.

C = E — E′ = beobachtete Depression.

A = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Eisessig berechnete Depression.

T = „Molekulare Depression“ des Eisessigs = 39.

M = T/A = gesuchte Molekulargrösse des Benzalazins.

	Gefunden:					Berechnet für $N_2(CHC_6H_5)_2$:
	E	E′	C	A	M	M
1. Vers.	15,39°	15,21°	0,18°	0,2002	194,8	208
2. „	15,39°	15,21°	0,18°	0,2002	194,8	208
3. „	15,39°	15,21°	0,18°	0,2002	194,8	208.

2. Gefrierpunktserniedrigung des Benzols durch Benzalazin.

E = Erstarrungspunkt des Benzols = 5,81°.

E′ = Erstarrungspunkt von 34,61 Grm. desselben Benzols, in welchem 0,30 Grm. Benzalazin aufgelöst waren.

C = E — E′ = beobachtete Depression.

A = die für 1 Grm. Benzalazin in 100 Grm. Benzol berechnete Depression.

T = „Molekulare Depression" des Benzols = 49.
M = T/A = gesuchte Molekulargrösse des Benzalazins.

	Gefunden:					Berechnet auf $N_2(CHC_6H_5)_2$:
	E	E'	C	A	M	M
1. Vers.	5,81°	5,61°	0,20°	0,2307	212	208
2. „	5,81°	5,61°	0,20°	0,2307	212	208
3. „	5,81°	5,61°	0,20°	0,2307	212	208

Reduction des Benzalazins.

Lässt man auf Benzalazin in alkoholischer Lösung Natrium einwirken, so wird bei fortschreitender Reduction der Körper schliesslich in 2 Mol. Benzylamin gespalten:

$$\begin{matrix} N = CHC_6H_5 \\ | \\ N = CHC_6H_5 \\ \text{Benzalazin} \end{matrix} + 3H_2 = 2NH_2CH_2C_6H_5 \quad \text{Benzylamin.}$$

Diese Reduction gelingt nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Natrium vollständig. Die alkoholische Lösung wurde nach beendeter Reduction in viel Wasser gegossen, die ausgeschiedene Base durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung von Spuren nicht reducirter Substanz abfiltrirt, dann mit Natronlauge wieder alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug zur Trockne verdunstet. Der ölige Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt, eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der in schönen Blättern ausgeschiedenen Base stimmt mit dem des reinen Benzylaminchlorhydrats (252°) überein. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelten die Krystalle den charakteristischen Geruch des Benzylamins. —

Lässt man dagegen Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung von Benzalazin einwirken, so werden 4 Atome Wasserstoff aufgenommen; es entsteht das symmetrische Dibenzylhydrazin:

$$\begin{matrix} N = CHC_6H_5 \\ | \\ N = CHC_6H_5 \\ \text{Benzalazin} \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} HN - CH_2C_6H_5 \\ | \\ HN - CH_2C_6H_5 \\ \text{symm. Dibenzylhydrazin.} \end{matrix}$$

Bei der Darstellung des salzsauren Salzes dieser Base wurde genau wie bei der Reduction des Benzalazins durch Natrium verfahren.

Symmetrisches Dibenzylhydrazinmonochlorhydrat

$$\begin{matrix} HN-CH_2C_6H_5 \\ | \\ HN-CH_2C_6H_5 \end{matrix} .HCl$$

scheidet sich aus heissem absolutem Alkohol in kleinen, glänzenden, optisch zweiaxigen Tafeln aus; der Körper reducirt noch Fehling's Lösung beim Erwärmen. Die Base erinnert in ihrem Geruch an Benzylamin. Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Hydrazobenzols oder symmetrischen Diphenylhydrazins. Das Monochlorhydrat schmilzt bei 140° und ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und heissem Alkohol.

0,1324 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3276 Grm. CO_2 und 0,0853 Grm. H_2O; entspr. 0,0893 Grm. C und 0,00947 Grm. H.

0,0936 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 732 Mm. 10,0 Ccm. N; entspr. 0.010844 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1191 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,06871 Grm. AgCl; entspr. 0,01700 Grm. Cl.

Ber. auf $N_2H_2(CH_2C_6H_5)_2.HCl$:		Gefunden:
C_{14} = 168	67,60 % C	67,45 % C
H_{16} = 16	6,84 „ H	7,15 „ H
N_2 = 28	11,28 „ N	11,58 „ N
Cl = 35,5	14,28 „ Cl	14,27 „ Cl
M = 247,5	100,00 %	100,45 %

o-Oxybenzalazin,

$$\begin{matrix} C_6H_4(OH)CH=N \\ | \\ C_6H_4(OH)CH=N \end{matrix}$$

analog dem Benzalazin aus Salicylaldehyd und Hydrazinsalz dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden, fast farblosen, optisch zweiaxigen, verfilzten, schmalen Tafeln. In Wasser ist es unlöslich, und selbst in siedendem Alkohol schwer löslich. Der Körper schmilzt bei 205° und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Wasseraufnahme, in seine Componenten.

0,1882 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,4815 Grm. CO_2 und 0,0901 Grm. H_2O; entspr. 0,1313 Grm. C und 0,01001 Grm. H

0,2094 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 738 Mm. 22,7 Ccm. N; entspr. 0,02456 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
$C_{14} = 168$	70,00 % C	69,76 % C
$H_{12} = 12$	5,00 „ H	5,32 „ H
$N_2 = 28$	11,66 „ N	11,72 „ N
$O_2 = 32$	13,34 „ O	13,20 „ O
$M = 240$	100,00 %	100,00 %

o-Nitrobenzalazin $C_6H_4(NO_2)CH=N$ / $C_6H_4(NO_2)CH=N$

wurde auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd zu einer verdünnten, wässrigen Auflösung von Hydrazinsalzen erhalten. Die Verbindung ist in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in winzigen, anisotropen Nadelbüschelchen von hellgelber Farbe, welche beim Kochen mit Säuren wieder o-Nitrobenzaldehyd ausscheiden und bei 181° schmelzen. —

0,0844 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,1746 Grm. CO_2 und 0,0263 Grm. H_2O; entspr. 0,04761 Grm. C und 0,00292 Grm. H.

0,1420 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 740 Mm. 24,2 Ccm. N; entspr. 0,0270725 Grm. N bei 0° 760 Mm.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_4$:		Gefunden:
$C_{14} = 168$	56,37 % C	56,17 % C
$H_{10} = 10$	3,35 „ H	3,46 „ H
$N_4 = 56$	18,86 „ N	19,04 „ N
$O_4 = 64$	21,42 „ O	21,33 „ O
$M = 298$	100,00 %	100,00 %

Cinnamylidenazin $C_6H_5CHCHCH=N$ / $C_6H_5CHCHCH=N$

wird wie Benzalazin durch Schütteln von Hydrazinsalzlösung mit Zimmtaldehyd erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, langen, klinobasischen Tafeln, welche in Alkohol leichter löslich sind, als die beiden zuletzt beschriebenen Condensationsprodukte, aber schwerer löslich als Benzalazin. Dieser Körper wird durch Kochen mit verdünnten Säuren ebenfalls wieder in seine Componenten zerlegt. Cinnamylidenazin schmilzt bei 162°.

0,1231 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3740 Grm. CO_2 und 0,0759 Grm. H_2O; entspr. 0,1020 Grm. C und 0,00843 Grm. H.

0,1128 Grm. gaben bei 22° und 742 Mm. 11,2 Ccm. N; entspr. 0,012879 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C_{16} = 216	83,08 % C	82,86 % C
H_{16} = 16	6,16 „ H	6,85 „ H
N_2 = 28	10,76 „ N	10,97 „ N
M = 260	100,00 %	100,68 %

Molekulargewichtsbestimmungen, durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig nach Raoult's Methode ausgeführt, bestätigten die gefundene Zusammensetzung der Substanz.

E = Erstarrungspunkt des Eisessigs

E' = Erstarrungspunkt einer Lösung von 0,8445 Grm. Cinnamylidenazin in 101,99 Grm. dieses Eisessigs.

C = beobachtete Depression.

A = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Eisessig berechnete Depression.

T = „Molekulare Depression" des Eisessigs = 39.

M = T/A = gesuchte Molekulargrösse des Cinnamylidenazins.

	Gefunden:					Berechnet:
	E	E'	C	A	M	M
1. Vers.	15,30°	15,18°	0,12°	0,1449	262,2	260
2. „	15,30°	15,17°	0,13°	0,1570	248,4	260
3. „	15,30°	15,17°	0,13°	0,1570	248,4	260

Versetzt man eine Auflösung von Cinnamylidenazin in Chloroform mit Brom, so fällt sofort ein Bromadditionsprodukt, wahrscheinlich das Tetrabromcinnamylidenazin in rothen Krystallen aus. Dieser Körper zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Hydrazin und Glyoxal.

Trägt man Glyoxal in eine wässrige Hydrazinsalzlösung ein, so färbt sich die Flüssigkeit nach wenig Augenblicken tief goldgelb und scheidet alsbald beträchtliche Mengen einer gelben, flockigen Substanz aus, welche aus mikrokrystallinischen Nädelchen besteht. Dieser Körper wird von keinem Lösungsmittel aufgenommen. Nur Alkalien, schwieriger Ammoniak lösen ihn mit blutrother Farbe in der Kälte auf. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat ein tief rothes, schnell dunkel werdendes Silbersalz. Die Substanz verzischt auf dem Platinblech unter Hinterlassung von viel schwer verbrennlicher Kohle. Im Reagensrohr erhitzt, entsteht Blausäure und ein flüchtiges Sublimat.

Verschiedene Fällungen zeigten keinen einheitlichen

Schmelzpunkt, da die Substanz nicht umkrystallisirt werden konnte.

Die Analyse führte zu der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_6O_8$, welches einer Vereinigung von 3 Mol. Hydrazin mit 4 Mol. Glyoxal, merkwürdigerweise ohne Wasserverlust, entsprechen würde.

Es scheint also zwischen Hydrazin und Glyoxal eine Art Aldolcondensation vor sich zu gehen, und wahrscheinlich vereinigt sich von beiden Substanzen je ein Molekül miteinander.

Hydrazin und Ketone.

Hydrazinhydrat vereinigt sich mit Ketonen, Diketonen und β-Ketonsäureestern unter Wasseraustritt resp. unter Abscheidung von Wasser und Alkohol, zum Theil unter sehr heftigen Reactionserscheinungen. Hydrazinsalze wirken dagegen in saurer oder neutraler Lösung auf diese Körper nur schwierig ein. Die aromatischen Glieder dieser Körperklasse bilden mit Hydrazin gut krystallisirende, in Wasser fast unlösliche Substanzen, welche in Alkohol meist leichter löslich sind.

Aceton vereinigt sich mit Hydrazinhydrat mit grösster Heftigkeit zu einer coniinähnlich riechenden Base. Ebenso reagiren Acetessigäther, Benzoylessigäther, Benzil schon in der Kälte sehr energisch mit Hydrazinhydrat. Acetophenon wirkt erst beim Erwärmen darauf ein.

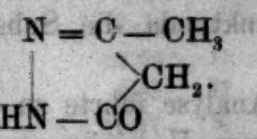
Der eine von uns[1]) ist in Gemeinschaft mit Herrn Thun im hiesigen Laboratorium beschäftigt, die Condensationsprodukte von Ketokörpern mit Hydrazin näher zu untersuchen. Wir haben bisher nur die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydrazin verfolgt.

Acetessigäther und Hydrazin.

Die Reaction geht, trotz der Gleichwerthigkeit der beiden Amidogruppen gegenüber den Ketogruppen der Acetessigäthermoleküle, auch bei einem Ueberschuss von Acetessigäther, unter Abspaltung von Wasser und Alkohol, zwischen je einem Molekül Hydrazin und einem Molekül Acetessigäther, unter Bildung eines Pyrazolonderivates vor sich.

[1]) Curtius.

Methyl-Pyrazolon



Acetessigäther wirkt auf Hydrazinhydrat unter starker Erwärmung und sofortiger Abscheidung von Methylpyrazolon ein. Praktisch verfährt man in der Weise, dass man zu dem in Wasser suspendirten Acetessigester unter Erwärmen und Umschütteln so lange Hydrazinhydrat zufügt, bis die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagirt. Nach dem Erkalten scheidet sich fast die ganze Masse des entstandenen Methylpyrazolons aus der schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit in weissen Krystallen ab.

Aus der Mutterlauge gewinnt man bis zum letzten Tropfen dieselbe einheitliche Substanz. — 6 Grm. Acetessigäther gaben 5,5 Grm. reines Methylpyrazolon.

Methylpyrazolon krystallisirt aus Wasser in glasglänzenden Prismen, aus Alkohol in kleinen, weissen, anisotropen Nädelchen. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich. Von heissem Alkohl wird der Körper nur schwierig aufgenommen. Methylpyrazolon schmilzt bei 215°, sublimirt im Reagensrohr unzersetzt in glänzenden Blättchen, welche denselben Schmelzpunkt (215°) zeigten, schmeckt süsslich und löst sich in verdünnten Säuren wie in kohlensaurem Natron ziemlich schwierig auf.

0,1688 Grm. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3015 Grm. CO_2 und 0,0943 Grm. H_2O; entspr. 0,08222 Grm. C und 0,01047 Grm. H.

0,0953 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 741 Mm. 24,6 Ccm. N; entspr. 0,027414 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_4H_6N_2O$:		Gefunden:
C_4 = 48	48,97 % C	48,71 % C
H_6 = 6	6,12 „ H	6,20 „ H
N_2 = 28	28,56 „ N	28,76 „ N
O = 16	16,35 „ O	16,33 „ O
M = 98	100,00 %	100,00 %

Methylpyrazolon enthält noch eine freie Imidogruppe. Man erhält ein Silbernitratdoppelsalz als weissen, unlöslichen Niederschlag, wenn man die wässrige Methylpyrazolonlösung für sich oder nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak durch salpetersaures Silber fällt. —

Azinbernsteinsäure $N_2 . C_4H_4(COOH)_4$.

Durch Erhitzen von Diazoessigäther und von Diazobernsteinsäureäther bis in die Nähe ihrer Siedepunkte entstehen unter partieller Abspaltung von Stickstoff durch Vereinigung von 4 resp. 2 Mol. der Diazoverbindung die Aether zweier isomerer Säuren, welche der eine von uns früher als Derivate des Hydrazins interpretirt und als symmetrische und asymmetrische Azinbernsteinsäure beschrieben hat.[1])

$$\underset{\text{Diazoessigsäure}}{4CHN_2COOH} = \underset{\text{sym. Azinbernsteinsäure.}}{N_2(CHCOOH)_4} + 3N_2$$

$$\underset{\text{Diazobernsteinsäure}}{2\begin{matrix}CN_2COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix}} = \underset{\text{asym. Azinbernsteinsäure.}}{N_2\left(\begin{matrix}CCOOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix}\right)_2} + N_2$$

Diese Körper verhalten sich insofern den oben beschriebenen Aldehydcondensationsprodukten mit Hydrazin (z. B. dem Benzalazin), sowie der sogenannten Fumar-Diazoessigsäure[2]) analog, als dieselben beim Destilliren in Stickstoff und Fumarsäure resp. in der letzteren isomere oder polymere Säure zerfallen. Durch Kochen mit Säuren tritt dagegen bei den Azinbernsteinsäuren der Stickstoff nicht unter Wasseraufnahme in Gestalt von Hydrazin aus, wahrscheinlich weil die Bernsteinsäurereste zu schwierig einer doppelten Sauerstoffaufnahme fähig sind.

asym. Azinbernsteinsäure.

Azinbernsteinsäure aus Diazobernsteinsäure. — Lässt man rohen Diazobernsteinsäuremethyläther $\begin{matrix}CN_2CO_2CH_3\\|\\CH_2CO_2CH_3\end{matrix}$ längere Zeit stehen, so kann man sehr bald eine schwache, continuirliche Stickstoffentwicklung beobachten, während die Flüssigkeit immer öliger wird. Mischt man nach einiger Zeit 2 Vol. Aether zu, so scheidet sich alsbald eine reichliche Menge von weissen, nadelförmigen Krystallen aus. Schneller erhält man dieselbe Verbindung, wenn man den Aether auf 80° solange erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entbunden wird.

---

[1]) Curtius: Ber. 16, 754; 18, 1302; Curtius u. Koch: das. S. 1299.
[2]) Buchner: das. 21, 2637.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz nicht mehr. Die Analysen ergaben Zahlen, welche zunächst die Formel $C_6H_8NO_4$ mit Sicherheit erkennen lassen.

Dieser Körper ist keine Diazoverbindung mehr. Er ist farblos und liefert weder durch Kochen mit Säuren noch mit Alkalien Stickstoff, Ammoniak oder Hydrazin. Erhitzt man ihn mit Barytwasser, so entweicht Methylalkohol und ein selbst in kochendem Wasser schwer lösliches Barytsalz von der Zusammensetzung $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ scheidet sich aus.

Die ursprüngliche Verbindung repräsentirt also den Methyläther einer 4basischen Säure, welche als a. s. Azinbernsteinsäure bezeichnet werden soll.[1])

Unsymmetrischer Azinbernsteinsäuremethyläther: $C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$ krystallisirt aus Wasser und Alkohol in zarten, weissen, seideglänzenden Krystallbüscheln, welche aus langen, stark anisotropen Prismen bestehen. In siedendem Aether, in kaltem Wasser und Alkohol sind dieselben schwer löslich, in der Hitze nehmen die beiden letzteren Lösungsmittel den Körper leicht auf. Die wässrige Lösung reagirt neutral, wird aber durch anhaltendes Kochen allmählich unter Bildung von freier Azinbernsteinsäure zersetzt. Durch Erhitzen mit Säuren wird die Verbindung zerstört, ohne dass Hydrazin entsteht. Fehling's Lösung wird durch Kochen langsam reducirt. Azinbernsteinsäuremethyläther schmilzt zwischen 149° und 150° unter Stickstoffentwicklung, er ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

1. 0,1417 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2373 Grm. CO_2 und 0,0663 Grm. H_2O; entspr. 0,06471 Grm. C und 0,007365 Grm. H.

0,1519 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° u. 712 Mm. 12,3 Ccm. N; entspr. 0,01354 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,14615 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2448 Grm. CO_2 und 0,06845 Grm. H_2O; entspr. 0,06676 Grm. C u. 0,007605 Grm. H.

	Ber. auf $C_6H_8NO_4$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_6 = 72	45,57 % C		45,67 % C	45,66 % C
H_8 = 8	5,06 „ H		5,199 „ H	5,202 „ H
N = 14	8,86 „ N		8,917 „ N	—
O_4 = 64	40,51 „ O		40,21 „ O	—
M = 158	100,00 %		100,00 %	—

[1]) Ueber die Constitution vergl. die nachfolgende V. Abhandlung.

Erhitzt man as. Azinbernsteinsäuremethyläther über seinen Schmelzpunkt, so entweicht aller Stickstoff. Mit Wasserdämpfen destillirt aus der Reactionsmasse ein farbloses Oel über, welches nicht krystallisirt und einen stickstofffreien Methyläther (vielleicht Maleïnsäuredimethyläther) repräsentirt.

Unsymmetrische Azinbernsteinsäure wird aus dem in Aceton suspendirtem Barytsalz durch die berechnete Menge Schwefelsäure abgeschieden. Aus der im Vacuum eingedunsteten Acetonlösung entsteht ein Syrup, aus welchem die Säure allmählich in kleinen Nädelchen sich ausscheidet, welche aber derartig hygroskopisch sind, dass man sie nicht isoliren kann. Die as. Azinbernsteinsäure kann durch Aether ihrer wässrigen Lösung nicht entzogen werden. Ihre Salze sind durchweg schwer löslich. Besonders characteristisch ist in dieser Beziehung das Baryumsalz.

as. Azinbernsteinsaures Baryum $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ (bei 150°) scheidet sich als weisses, krystallinisches Pulver ab, wenn man den Methyläther der Säure durch Kochen mit Barytwasser verseift. Das Salz ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Erhitzen an der Luft verglimmt es und geht fast ohne Abscheidung von Kohle schnell in reines kohlensaures Baryum über.

1. 0,2606 Grm. bei 110° getrocknete Substanz gaben, mit Schwefelsäure gefällt, 0,2252 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,1324 Grm. Ba.

2. 0,1245 Grm. bei 150° getrocknete Substanz gaben, geglüht und mit SO_4H_2 eingedampft, 0,1115 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,06534 Grm. Ba.

3. 0,5520 Grm. gaben durch Glühen 0,4073 Grm. $BaCO_3$; entspr. 0,2832 Grm. Ba.

Ber. auf $C_8H_4N_2O_8Ba_2$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
$Ba_2 = 274$	51,70 % Ba	50,82 % Ba	52,49 % Ba	51,30 % Ba.

as. Azinbernsteinsaures Ammonium, aus dem reinen Methyläther durch Kochen mit Ammoniak dargestellt, erstarrt im Vacuum gelatinös.

Das Kupfersalz, hellgrün, und das Silbersalz, weiss, bilden amorphe, unlösliche Niederschläge.

Symmetrische Azinbernsteinsäure.

Azinbernsteinsäure aus Diazoessigäther. — Erhitzt man Diazoessigäther anhaltend auf dem Wasserbade, so

kann man in der Flüssigkeit keine Entwicklung von Gasblasen beobachten, wird der Apparat aber mit einem Gasleitungsrohr versehen, so bemerkt man alsbald, dass dennoch sehr langsam Stickstoff entbunden wird. Die Gasentwicklung wird gesteigert, sobald die Wasserbadtemperatur um 10°—20° überschritten wird und geht etwa 10° unter dem Siedepunkt des betreffenden Aethers in einen continuirlichen, lebhaften Strom über.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass eine abgewogene Menge von reinem Methyl- oder Aethyläther im Oelbad auf 120°—130° erhitzt, und der austretende Stickstoff gemessen wurde.

Substanz	Angewandte Menge	Temperatur	Berechn. auf d. Ausscheidg. des Gesammtstickstoffs	Berechn. auf einen Verlust von $^3/_4$ des Stickstoffgeh.	Gefunden
Aethyläther $CHN_2CO_2.C_2H_5$	5,8 Grm.	130°—135°	1039 Ccm. N	772 Ccm. N	790 Ccm. N
Aethyläther $CHN_2CO_2.C_2H_5$	7,0 Grm.	130°	1372 Ccm. N	1027 Ccm. N	1050 Ccm. N
Methyläther $CHN_2CO_2.CH_3$	5,0 Grm.	115°—120°	1115 Ccm. N	836 Ccm. N	825 Ccm. N

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass gerade $^3/_4$ des Stickstoffs als Gas austritt, oder dass 4 Mol. Diazoessigäther im Sinne der Gleichung:

$$4CHN_2CO_2.R = C_8H_4N_2O_8.R_4 + 3N_2$$

3 Mol. Stickstoff verlieren.

Die so gewonnenen, neutral reagirenden, stickstoffhaltigen Aether lassen sich im Vacuum nicht zum Krystallisiren bringen. Kocht man dieselben mit Barytwasser, so werden sie unter Abspaltung der betreffenden Alkohole rasch verseift; es resultirt das äusserst schwer lösliche Barytsalz der zugehörigen Säure. Letzteres wurde durch wiederholtes Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Fällen durch Barytwasser sorgfältig gereinigt, bei 150° getrocknet und der Analyse unterworfen. Hierbei ergab sich die erwartete Zusammensetzung $C_8H_4N_2O_8Ba_2$.

1. 0,2654 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1359 Grm. CO_2, 0,1977 Grm. $BaCO_3$ (= 0,1801 Grm. CO_2) und 0,0239 Grm. H_2O; entspr. 0,04910 Grm. C, 0,002656 Grm. H und 0,1375 Grm. Ba.

0,1968 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 1° und 721 Mm. 9,5 Ccm. N; entspr. 0,01115 Grm. bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1540 Grm. gaben geglüht 0,1142 Grm. $BaCO_3$; entsprechend 0,07941 Grm. Ba.

3. 0,2553 Grm. gaben geglüht und mit SO_4H_2 versetzt 0,2282 Grm. SO_4Ba; entspr. 0,1312 Grm. Ba.

4. 0,7937 Grm. gaben durch Glühen 0,5862 Grm. $BaCO_3$; entspr. 0,4076 Grm. Ba.

	Berechnet auf $C_8H_4N_2O_8Ba_2$:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C_8	= 96	18,1% C	18,5% C	—	—	—
H_4	= 4	0,7 „ H	1,0 „ H	—	—	—
N_2	= 28	5,3 „ N	5,7 „ N	—	—	—
Ba_2	= 274	51,7 „ Ba	51,8 „ Ba	51,4% Ba	51,6% Ba	51,36% Ba
O_8	= 128	24,2 „ O	23,0 „ O	—	—	—
M	= 530	100,0%	100,0%	—	—	—

Die analysirten Proben rührten von verschiedenen Darstellungen her. Erst durch längeres Erhitzen auf 150° erhält man ein Salz von constantem Gewicht. Zum Zwecke der Baryumbestimmung kann die Substanz nach kurzem Glühen im Platintiegel direct als Baryumcarbonat gewogen werden. Die nachherige Ueberführung in das Sulfat ergab in 3 Fällen fast genau dieselben Procentzahlen für Baryum, welche aus der Berechnung des gewogenen Carbonates erhalten wurden.

Suspendirt man das reine Baryumsalz in Aceton, versetzt dasselbe mit etwas weniger Schwefelsäure als zur vollständigen Fällung des Baryts erforderlich ist, und lässt die Lösung 24 Stunden stehen, so gewinnt man durch Eindampfen des Filtrates, Fällen durch Alkohol-Aether und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen, weissen, flockigen Masse aus Wasser die überaus leicht lösliche symmetrische Azinbernsteinsäure in glänzenden, weissen Nadelbüscheln. Sie zerfliesst an der Luft und schmilzt bei 245° unter gänzlicher Zersetzung. — Versetzt man ihre Lösung mit Barytwasser, so gewinnt man dasselbe schwerlösliche Baryumsalz zurück, aus welchem der Körper durch Schwefelsäure abgeschieden wurde.

Symmetrischer Azinbernsteinsäure-Methyläther

zerfällt beim Erhitzen auf 150° in Stickstoff und Fumarsäuredimethyläther:

$$N_2(CHCO_2CH_3)_4 = N_2 + 2\,C_2H_2(CO_2CH_3)_2.$$

Der Fumarsäureäther wurde mit Wasserdämpfen leicht übergetrieben. Schmelzp. 102°. Derselbe gab mit Ammoniak sofort Fumaramid. Zersetzungspunkt 232°.

s. Azinbernsteinsäure wird durch Erhitzen mit Säuren leicht vollständig zersetzt, liefert aber ebenfalls kein Hydrazin bei diesem Process. Diese Säure reducirt Fehling's Lösung beim Kochen nicht. —

Trotz mannichfacher Aehnlichkeit sind also die beiden Azinbernsteinsäuren, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, nicht identisch:

	Säure	Baryumsalz	Methyläther
s. Azinbernsteinsäure $N_2 . C_4H_4(COOH)_4$	Schmelzp. 245°, sehr hygroskopisch	In Wasser unlöslich $C_8H_4N_2O_8Ba_2$	Flüssig; reducirt nicht beim Kochen Fehling's Lösung. Zerfällt durch Destilliren in Stickstoff und Fumarsäuredimethyläth. (102°).
as. Azinbernsteinsäure $N_2 . C_4H_4(COOH)_4$	Schmelzp. ?, äusserst hygroskopisch	In Wasser unlöslich $C_8H_4N_2O_8Ba_2$	Leicht krystallisirend $C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$ (149°); reducirt beim Kochen Fehling's Lösung. Zerfällt durch Destilliren in Stickstoff und einen nicht krystallisirbaren Methyläther.

Anmerkung. Ueber analoge Azinverbindungen in der aromatischen Reihe, durch freiwillige Zersetzung von Diazobenzol und Diazobenzoësäure entstehend, vergleiche Curtius: „Diazoverbindungen der Fettreihe“ S. 100.

Erlangen, chemisches Laboratorium der Universität, im August 1888.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XVII. Zur Kenntniss des Metakresols;

von

Ad. Claus und J. Hirsch.

Bei den Versuchen, Metakresol in Chloroformlösung bei Gegenwart von Eisen in der Kälte zu chloriren, wurde die Beobachtung gemacht, dass dahei stets Trichlortoluchinon gebildet wird, auch wenn jede Mitwirkung von Wasser bei der Reaction ausgeschlossen ist; die gleiche Beobachtung wurde übrigens schon früher von Claus und Morris[1]) auch für das Orthokresol gemacht, welches beim Chloriren unter denselben Bedingungen ebenfalls wesentlich Trichlortoluchinon liefert.

In ganz anderer Art verläuft die Einwirkung von Brom in Chloroformlösung bei Gegenwart von Eisen auf Metakresol: Es entsteht nur das

(2.4.6) Tribrommetakresol, und zwar in nahezu theoretischer Ausbeute bei Anwendung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Kresol. Die bei 82° (uncorr.) schmelzenden, farblosen Krystalle ergaben bei den Analysen:

Berechnet:	Gefunden:
C = 24,35 %	23,97 %
H = 1,45 „	1,69 „
Br = 69,56 „	69,38 %—69,41 %.

Das Kalium-, wie das Natrium-Salz krystallisiren aus Wasser oder aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, die sich beim Erwärmen leicht zersetzen.

Der Aethyläther: $C_7H_4Br_3O.C_2H_5$ bildet, aus alkoholischer Lösung krystallisirt, farblose, aus Nadeln gebildete rosettenartige Aggregate und schmilzt bei 36° (uncorr.)

Der Acetylester: $C_7H_4Br_3O.CO.CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in meist warzenförmig gruppirten, farblosen Nadeln, die bei 68° (uncorr.) schmelzen.

Durch Oxydation mit Chromsäure wird das Tribromkresol leicht zu Toluchinon oxydirt; führt man aber die

[1]) Morris: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1887.

Oxydation in absolutem, oder nur wenig Wasser enthaltendem Eisessig aus, so erhält man keine glatte Reaction. Es entsteht nicht ein einheitliches Produkt, sondern Gemenge von höher gebromten Toluchinonen, indem offenbar — wie das schon in andern Fällen von mir wiederholt constatirt worden ist — das bei der Chinonbildung abgespaltene Brom in secundärer Reaction eine weitere Bromirung des in erster Phase gebildeten Dibromtoluchinons bewirkt: Das Produkt bildet goldgelbe, glänzende Krystallblättchen, die nicht scharf von 225°—228° (uncorr.) schmelzen, und nach der Analyse ein Gemenge von höher gebromten Toluchinonen sind.

Berechnet für $C_7H_3Br_2O_2$:	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_2Br_4O_2$:
C = 23,4 %	21,5	19,2 %
H = 0,8 „	0,81	0,4 „
Br = 66,9 „	69,8	73,1 „

Dieses Gemenge in einfacher Weise zu trennen, gelingt nicht; und nach der Reduction mit schwefliger Säure entsteht ein Gemisch der entsprechenden Hydrochinone, dessen Schmelzpunkt unscharf zwischen 194° und 197° (uncorr.) liegt, und für das wir auch keine Trennungsmethode fanden.

Oxydirt man aber das Tribrommetakresol mit Chromsäure in einer Lösung von etwa 50 procent. Eisessig (oder mit dem gewöhnlichen Gemisch von Kaliumchromat und Schwefelsäure), dann erhält man glatt und rein

(2.6) Bibromtoluchinon in prächtigen, glänzenden, goldgelben Krystallen, die constant bei 115° (uncorr.) schmelzen. Sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich, beginnen schon bei etwa 80° zu sublimiren und destilliren leicht mit Wasserdämpfen über.

Berechnet für $C_7H_4Br_2O_2$:	Gefunden:
C = 30,0 %	29,77 %
H = 1,5 „	1,46 „
Br = 57,1 „	57,16 „

Durch Reduction mit schwefliger Säure entsteht leicht:

(2.6) Bibromhydrotoluchinon. Dieses krystallisirt in zwei Formen: einmal in kleinen, farblosen Nadeln, und zweitens in grösseren, dem monosymmetrischen System angehörigen Tafeln. Beide Formen schmelzen constant bei 117° (uncorr.) und färben sich am Licht bald bräunlich. Die folgende krystallo-

graphische Bestimmung der tafelförmigen Modification verdanken wir der Güte des Herrn von Kraatz.

Krystallsystem: Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1{,}5686 : 1 : ?$$
$$\beta = 98^\circ\ 7'.$$

Beobachtete Formen:

$a = (100)\,\infty\breve{P}\infty$; $e = (001)\,0P$; $m = (110)\,\infty P$; $n = (210)\,\infty P^1/_2$.

Bis 6 Mm. grosse, braune, glänzende, tafelförmige Krystalle. Flächenbeschaffenheit mit Ausnahme vom $c = (001)$ gut. Die Länge der x-Axe lässt sich durch keine der vorhandenen Flächen bestimmen. Auf $c = (001)$ tritt eine Axe aus.

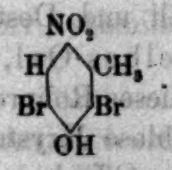
Axenebene die Symmetrieebene:

(010).

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100)\ (110)$	57° 13′	—
$n : n = (100)\ (210)$	37° 52′	37° 49′
$a : c = (100)\ (001)$	82° 21′	81° 53′
$m : c = (110)\ (001)$	85° 37′	—
$n : c = (210)\ (001)$	83° 40′	83° 36′.

Auch durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und ebenso beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure wird das (2.4.6) Tribrommetakresol in das Dibromtoluchinon, natürlich unter starker Verharzung, übergeführt. Behandelt man aber Tribrommetakresol in Eisessiglösung in der Kälte mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, dann wird ein Bromatom — und zwar, wie weiter unten nachgewiesen wird, das zur Hydroxylgruppe paraständige Bromatom — durch die Nitrogruppe ersetzt. Es entsteht

(4) Nitro-(2.6)dibrom-meta-kresol:



Diese Verbindung krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 143° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. In Wasser unlöslich, lösen sie sich leicht in Alkohol, Chloroform, etwas schwieriger in Aether.

Berechnet für $C_7H_5Br_2NO_3$:		Gefunden: 1.	2.
C	= 27,0 %	26,6	26,77 %
H	= 1,6 „	2,0	1,8 „
Br	= 51,5 „	51,7	—
N	= 4,5 „	4,5	—

Kalium- und Natrium-Verbindung krystallisiren in schönen, glänzenden, gelben Nadeln.

Versuche, um aus diesem Nitrobibromkresol die entsprechende Amidoverbindung darzustellen, führten nicht zum Ziel, wohl in Folge der geringen Beständigkeit dieses Amidoderivats: Man erhielt trotz aller Vorsicht immer nur braune, offenbar weiter zersetzte Produkte.

Gegen Schwefelsäure ist das (2.4.6) Tribrommetakresol ungemein beständig. Auch nach dem Erhitzen mit krystallisirter Schwefelsäure wird die Verbindung fast unverändert wieder erhalten.

So weit unsere Versuche bis jetzt reichen, gelingt es nicht, direct eine Monobromirung des Metakresols zu bewirken. —

Dagegen bietet der Acetylester des Metakresols ein geeignetes Ausgangsmaterial, um ein Monobromprodukt zu erhalten. Am besten löst man den m-Kresylacetester[1]), dessen Siedepunkt bei etwa 190° liegt, in Eisessig auf und tropft ein Mol. Brom ein; dabei bewirkt jeder zufallende Tropfen einen Niederschlag, der beim Umschütteln jedoch gleich wieder verschwindet. Nach dem Erkalten der Reactionsmasse krystallisirt der entstandene

Monobrom-m-Kresylacetester in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus, die bei 83° (uncorr.) schmelzen. — Durch Verseifen mit Kali und Destilliren mit Wasserdampf erhält man daraus ein gelbes Oel, das im Eisschrank krystallinisch erstarrt, und dieses Rohprodukt liefert bei der vorsichtigen Sublimation farblose Krystallnadeln, die bei 56° bis 57° (uncorr.) schmelzen. Offenbar ist dieses Monobromkresol identisch mit dem von Nevile und Winther[2]) aus

[1]) Durch Erhitzen von m-Kresol mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler dargestellt.

[2]) Ber. 15, 2991.

dem m-Brom-m-Toluidin auf dem Wege der Diazotirung erhaltenen Bromoxytoluol und daher als

m-Brom-m-Kresol anzusprechen.

Berechnet für C_7H_7BrO:	Gefunden:
Br = 42,7 %	42,5 %.

Diese interessante Beobachtung, dass beim Bromiren des Acetesters des m-Kresols die Bromirung in der Metastellung[1]) zur Acetoxylgruppe erfolgt, hat uns veranlasst, in gleicher Weise zunächst auch den Acetester des Phenols der Bromirung zu unterziehen: Und in der That haben wir aus dem dabei entstandenen Produkt durch Entacetylirung das

m-Bromphenol vom Schmelzpunkt 33° (uncorr.) erhalten!

Wir behalten uns vor, diese immerhin überraschende Reaction weiter zu verfolgen und zu prüfen, ob sich im Allgemeinen auf diesem Wege die m-Bromderivate der Phenole direct darstellen lassen.

Durch Nitriren von m-Kresol in Eisessiglösung entstehen, wie Städel und Orth[2]) nachgewiesen haben, zwei Mononitrokresole, deren Ortsbeziehungen noch nicht festgestellt sind. — Wir haben diese beiden Nitro-m-Kresole bromirt und dabei aus dem Einen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, bei 56° schmelzenden, ein

Nitrobibromkresol[3]) erhalten, welches aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt zu 93° (uncorr.) gefunden wurde.

Aus dem zweiten Nitrokresol, das bei der Nitrirung in vorwiegender Menge entsteht, mit Wasserdampf nicht übergeht und bei 127° (uncorr.) schmilzt, entsteht dagegen beim Bromiren ein

---

[1]) Uebrigens sei hier vorläufig erwähnt, dass wir auch bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf in Eisessig gelöstes m-Kresol in der Kälte neben viel Tribromkresol geringe Mengen desselben m-Brom-m-Kresol erhalten haben, während natürlich ein grosser Theil des m-Kresols unverändert geblieben war.

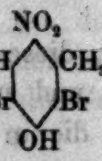
[2]) Ann. 217, 52.

[3]) Gefunden: Br = 51,6 %—51,4 %. Berechnet: 51,4 %.

Nitrobibromkresol[1]), dessen Schmelzpunkt bei 143° liegt, und das evident mit der oben beschriebenen, aus Tribrommetakresol durch Nitriren erhaltenen Verbindung identisch ist. — Dieses letztere Nitrobibromprodukt haben wir mit Zinnchlorür reducirt und das Reductionsprodukt, ohne es weiter zu reinigen, mit Eisenchlorid oxydirt; und sind dabei direct und mit guter Ausbeute zu dem schon oben (S. 60) beschriebenen

(2.6) Bibromtoluchinon vom Schmelzpunkt 115° (uncorr.) gekommen.

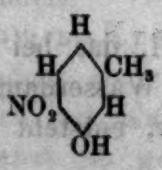
Mit dieser Reaction, der Bildung von (2.6) Bibromtoluchinon, ist nun für das bei 143° schmelzende Nitrobibrom-m-Kresol die schon oben gegebene Constitution:



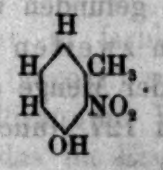
vor Allem die Parastellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe, festgestellt. Und damit ist auch für das bei 127° schmelzende Nitro-m-Kresol die Structur als

p-Nitro-m-Kresol nachgewiesen.

Für das bei 56° schmelzende Nitro-m-Kresol folgt daraus wohl als sehr wahrscheinlich die, auch schon von Städel vermuthete, Orthobeziehung der Nitrogruppe zum Hydroxyl; doch bleibt für die Nitrogruppe im letzten Fall immerhin noch die Entscheidung zu treffen zwischen den Stellen 2 oder 6, wie es die folgenden Schemata andeuten:



oder



Die weiteren Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage sollen uns zunächst beschäftigen.

[1]) Gefunden: Br = 50,8 %—51,7 %. Berechnet: 51,4 %.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

41. Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure mit Salpetersäure;

von

Peter Bulitsch.

Vorliegende Untersuchungen, welche ich auf Empfehlung des Herrn Professors A. Saytzeff unternommen habe, bezweckten, günstigere Bedingungen für die Oxydation der Diallyloxalsäure aufzufinden, insbesondere die Produkte einer weniger tief gehenden Oxydation zu erhalten, als es M. Saytzeff[1]) und E. Schatzky[2]), die sich ebenfalls mit der Frage über Oxydation der Diallyloxalsäure beschäftigt haben, gelungen ist.

Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde folgender allgemeine Modus zur Durchführung der Oxydation ausgearbeitet: Auf jede Portion Diallyloxalsäure (10 Grm.) werden je 65 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,155 und ebensoviel (65 Grm.) Wasser genommen; alles dieses wird in einen verhältnissmässig geräumigen Kolben gethan, um eine grössere Berührungsfläche zu gewinnen, und dann im Wasserbade bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. In allen diesen Fällen gelang es nicht ein einziges Mal, ungeachtet langen Stehens (gegen fünf Tage) auch nur die geringste Veränderung in der Flüssigkeit, die auf Vollendung der Oxydationsreaction hätte schliessen lassen können, zu beobachten. Bei Erhöhung der Temperatur (allmähliches Erwärmen im Wasserbade) nimmt das schwach gelblich gefärbte Gemisch eine immer mehr bemerkbare gelbe Färbung an und zuletzt, nach Verlauf einiger Zeit, bei der Siedetemperatur des Wassers, wenn diese Färbung am intensivsten geworden, treten Gasbläschen auf; beim gelinden Umschütteln aber schäumt die ganze Flüssigkeit heftig auf, in Folge energischer Entwicklung einer Menge von Gas, welches nach Stickstoffoxyden riecht. Sogleich nach dem Erscheinen der ersten Gasbläschen wird der Kolben in kaltes

[1]) Ann. Chem. 185, 189.

[2]) Journ. d. russisch. chem. Gesellschaft, 17, 81.

Wasser gestellt, und sobald die Reactionserscheinungen sich vermindern, was an dem Aufhören der Gasentwicklung beim Umschütteln erkannt wird, erwärmt man den Kolben aufs neue im Wasserbade bis zum Wiedereintritt jener Reaction u. s. w.; überhaupt wird dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis sogar ein längeres Erwärmen im siedenden Wasserbade keine Gasentwicklung mehr hervorruft. Darnach werden alle Portionen (gewöhnlich oxydirte ich zu gleicher Zeit gegen 4 Portionen in 4 verschiedenen Kolben) der oxydirten Diallyloxalsäure vereinigt und einem langsamen Abdampfen im Wasserbade unterworfen, unter zeitweiligem Wasserzusatz, nach Maassgabe der Concentration der Flüssigkeit. Der Zweck dieses Abdampfens ist die Entfernung eines zu grossen Ueberschusses von nicht in Wirkung getretener Salpetersäure, die bei der Trennung der Produkte nur störend wirken könnte. Nach dem Abdampfen verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, erwärmt gelinde und neutralisirt darauf die freien Säuren mit Baryumcarbonat. Auf diesem Wege wird die Abscheidung aller bei der Oxydation gebildeten Oxalsäure in Form von Baryumoxalat[1]) erreicht, welches dann abfiltrirt wird; das Filtrat aber wird mit concentrirter Aetzbarytlösung unter Erwärmen der Flüssigkeit bis zum Sieden behandelt. Vom Aetzbaryt fügt man bis zur alkalischen Reaction hinzu, welche letztere nach einiger Zeit wiederum verschwindet, so dass zur Erreichung

---

[1]) Das dieses wirklich oxalsaures Salz ist, findet darin Bestätigung, dass beim Erwärmen dieses Niederschlages mit concentrirter Schwefelsäure die Entwicklung von Gasen beobachtet wird, die beim Hindurchleiten durch Barytwasser einen weissen Niederschlag von Baryumcarbonat gaben. Ausserdem gaben die Analysen des Kalksalzes folgende Resultate:

1. 0,2145 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1990 Grm. schwefelsauren Kalk.

2. 0,1920 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1750 Grm. schwefelsauren Kalk.

3. 0,1470 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1350 Grm. schwefelsauren Kalk.

Gefunden:			Ber. für die Formel
1.	2.	3.	$C_2O_4Ca+H_2O$:
27,29	26,81	27,01	27,39.

Die aus diesem Baryumsalze ausgeschiedene Oxalsäure selbst krystallisirt vollständig in derselben Gestalt, wie die gewöhnliche Oxalsäure.

derselben jedesmal das Hinzufügen einer frischen Portion von Aetzbaryt erforderlich wird. Beim Zufügen der ersten Tropfen der Aetzbarytlösung beobachtet man die Bildung eines unlöslichen Barytsalzes des Oxydationsproduktes, eine Bildung, die von bedeutender Ammoniakentwicklung begleitet ist. Die Zeitdauer des Kochens mit Aetzbaryt, bei häufigem Umrühren des sich bildenden Niederschlages, hängt von dem Aufhören der Ammoniakentwicklung ab, was gewöhnlich nach einigen Stunden eintritt. Sodann wird der bedeutende, hellgelbe Bodensatz des Barytsalzes abfiltrirt, einige Male mit Wasser ausgelaugt, in einen Kolben gespült, mit einer grossen Menge Wasser geschüttelt und im Wasserbade erwärmt. Zu diesem im Wasser suspendirten Niederschlage wird tropfenweise Essigsäure bis zur vollständigen Lösung desselben gethan. Die Lösung nimmt eine gelbbraune Farbe an und wird in heissem Zustande durch Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wird dann, nach sorgfältigem Auswaschen mit warmem Wasser, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat vom Schwefelblei erst auf freiem Feuer, dann aber im Wasserbade eingedampft. Das Abdampfen auf freiem Feuer muss übrigens mit einer noch recht ansehnlichen Quantität der Flüssigkeit vorgenommen werden, um der leichten Verharzung und Bräunung der in Wasser gelösten Substanz vorzubeugen. Wenn die Flüssigkeit durch Eindampfen auf ein geringes Volum gebracht ist, wird sie von dem niedergefallenen Schwefel abfiltrirt, und dann weiter vorsichtig eingeengt bis fast alles Wasser entfernt worden ist. Zur Reinigung der auf diese Weise gewonnenen syrupartigen Substanz wird dieselbe in einer geringen Menge Alkohol gelöst, und die mineralischen Beimengungen, welche theilweise bereits beim Zusatz des Alkohols niedergeschlagen worden sind, endgültig durch Hinzufügen von Aether gefällt. Nach Entfernung des Aethers und Alkohols wird die Substanz in völlig reiner Form erhalten.

Zu der von dem unlöslichen Barytsalz abfiltrirten Flüssigkeit setzt man ebenfalls Bleiacetatlösung hinzu und verfährt mit dem Niederschlage wie oben berichtet.

Nachdem auf diese Art das Hauptprodukt in Form des Bleisalzes ausgeschieden worden war, gelang es nicht mehr, aus dem übriggebliebenen Filtrate, nach Entfernen des Ueberschusses von Bleiacetat durch Hindurchleiten von Schwefel-

wasserstoff und Abdampfen aller dieser Filtrate bis auf ein geringes Volum, irgend welche andere Produkte zu erhalten, ausser einem harzartigen Stoffe, welcher aus der concentrirten Lösung durch Alkoholzusatz ausfällt, und welcher wahrscheinlich die dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit bedingt, die bei der Neutralisation des anfänglichen Oxydationsproduktes mit Aetzbarytlösung beobachtet wird.

Das so dargestellte Produkt besitzt das Aussehen eines bräunlichen oder gelben, dickflüssigen, sogar bei einer Temperatur von —20° nicht krystallisirenden Syrups. In der Kälte wird dieser nur weniger beweglich, während er beim Erwärmen dünnflüssig wird. Er kann ohne Zersetzung auch in Wasserdämpfen nicht überdestillirt werden. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist er nicht löslich, dagegen leicht in Alkohol und Wasser. Seine alkoholische Lösung ist nicht fähig, die Polarisationsebene abzulenken. Beim Hinzufügen von Fehling'scher Lösung zu einer wässrigen Solution des Produktes wird eine gewisse Farbenveränderung bemerkt (eine grünliche Nuance) und beim Erwärmen scheidet sich sogar ein bemerkbarer Bodensatz von Kupferoxydul aus. Wodurch dieses Reductionsvermögen der untersuchten Substanz hervorgerufen wird, ist schwer anzugeben. Möglich dass es von einer gewissen Beimengung irgend eines Körpers mit aldehydischem Charakter ahhängig ist, obgleich Proben desselben mit dem Reagens von Meyer, fuchsin-schweflige Säure, nach seinen Angaben angewandt[1]), negative Resultate lieferte. Silbersalze reducirt dieser Stoff nicht, es wird nur eine Bräunung der Flüssigkeit beobachtet. Die Reaction der Verbindung ist eine schwach saure.

Die Analysen verschiedener Portionen aus verschiedenen Darstellungen dieser Substanz lieferten folgende Resultate:

1. 0,2155 Grm. Substanz gaben 0,3630 Grm. CO_2 u. 0,1295 Grm. H_2O.
2. 0,1980 Grm. Substanz gaben 0,3395 Grm. CO_2 u. 0,1195 Grm. H_2O.
3. 0,1125 Grm. Substanz gaben 0,1915 Grm. CO_2 u. 0,0700 Grm. H_2O.
4. 0,1885 Grm. Substanz gaben 0,3265 Grm. CO_2 u. 0,1165 Grm. H_2O.
5. 0,2470 Grm. Substanz gaben 0,4210 Grm. CO_2 u. 0,1500 Grm. H_2O.
6. 0,1715 Grm. Substanz gaben 0,2945 Grm. CO_2 u. 0,1050 Grm. H_2O.

---

[1]) Ber. 14, 1848.

Alle die hier erhaltenen Analysendata nähern sich zumeist der empirischen Formel $C_8H_{14}O_6$. Wenn man den mittleren Procentgehalt des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs aus den sechs angeführten Analysen dieser Substanz nimmt, so findet man diese Zahlen vollständig übereinstimmend mit dem Procentgehalt des Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffs der Formel $C_8H_{14}O_6$.

Mittel aus den 6 Analysen:		Ber. in Proc. für $C_8H_{14}O_6$:	
C	46,61	C	46,61
H	6,79	H	6,78
O	46,57	O	46,61.

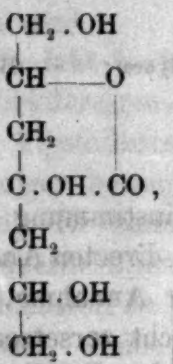
Die völlige Uebereinstimmung der theoretischen Berechnung und, im Mittel, der directen Analysenzahlen für die Formel $C_8H_{14}O_6$ zwingt uns zur Annahme, dass die Salpetersäure in dem gegebenen Falle nicht zersetzend auf die Diallyloxalsäure einwirkt, da das Produkt dieselbe Menge von Kohlenstoffatomen enthält. Vergleicht man nun die empirische Formel der Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3$ mit der Formel $C_8H_{14}O_6$ die den Daten der Analysen entspricht, so erkennt man eine Vergrösserung des Gehaltes an Wasserstoff und Sauerstoff. Hier ist gleichsam auf Kosten zweier Doppelbindungen eine Addition zweier Sauerstoffatome und eines Moleküls Wasser erfolgt. Am wahrscheinlichsten ist wohl im gegebenen Falle die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.COOH, \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

doch ohne Wassermolekül: $C_8H_{16}O_7 - H_2O = C_8H_{14}O_6$.

Diese Voraussetzung wird durch die in der chemischen Literatur bekannte Thatsache befestigt, dass die Oxysäuren mit der Hydroxylgruppe, welche im Verhältniss zu der Carboxylgruppe in der γ-Stellung sich befindet, äusserst unbeständige Verbindungen sind und, indem sie Wasser verlieren, Lactone

liefern. Wenn nun auch hier die Bildung von Verbindungen mit solch einem Charakter stattfindet, wenn also die Abtrennung von Wasser auf Kosten der Carboxylgruppe und einer der zwei Hydroxylgruppen, die sich in der γ-Stellung befinden, vor sich geht, so müsste eine Verbindung von folgender Structurformel erhalten werden:



eine Verbindung, welche „Tetraoxyoctolacton" genannt werden kann.

Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht über die Constitution des gewonnenen Körpers wurde die Darstellung und Erforschung seiner Salze unternommen, wobei es sich zeigte, dass zur Untersuchung und zu verschiedenen analytischen Bestimmungen die Salze der Erdalkalien, Baryum und Calcium, dienen können.

Die Salze der Alkalimetalle, Kalium und Natrium, mittelst der Carbonate dargestellt, erwiesen sich unlöslich in Alkohol und Aether, konnten daher nicht in reinem Zustande, ohne Beimengungen eines Ueberschusses der Alkalicarbonate gewonnen werden. Diese Salze krystallisiren nicht und sind braune, zähe Massen.

Beim Behandeln einer wässrigen Lösung der zu untersuchenden Verbindung mit wässrigem Ammoniak und beim Eindampfen des Gemisches, zuerst im Wasserbade bis zur Entfernung des überschüssigen freien Ammoniaks und nachher im Exsiccator bis zur Entfernung allen Wassers, erhält man eine klebrige, zähe Masse, die nach einiger Zeit anfängt, strahlig zu krystallisiren. Dennoch schreitet die Krystallisation sogar bei anhaltendem Stehen nicht bis zu Ende

vor. Die Trennung des krystallinischen Theiles von dem amorphen konnte nicht erzielt werden.

Das Bleisalz, welches durch Einwirkung einer Bleiacetatlösung auf eine Wasserlösung des Baryum- oder Calciumsalzes der Verbindung dargestellt wird, bildet einen in Wasser unlöslichen, amorphen, flockigen Niederschlag von graubrauner Farbe. Wenn man die wässrige, kochende Lösung des Produktes mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, so wird die Bildung eines Salzes beobachtet, welches ins Filtrat übergeht. Bei langsamem Eindampfen einer solchen Lösung wird dieses Salz in Form einer durchsichtigen Masse erhalten, die keine Spur von Krystallisation zeigt.

Das Silbersalz, welches durch Behandlung des wässrigen Baryum- oder Calciumsalzes mit Silbernitrat oder durch Kochen der in Wasser gelösten Substanz mit kohlensaurem Silberoxyd hergestellt wird, ist amorph und äusserst unbeständig.

Wirkung des Baryum- und Calciumcarbonats in der Kälte. Sowohl dieses als auch jenes wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf das in Wasser gelöste zu untersuchende Produkt neutralisirend ein, da beim Umschütteln jedesmal ein Entweichen von Kohlensäure zu bemerken ist. Bei anhaltendem Digeriren und häufigem Umschütteln der concentrirten Lösung der Substanz mit dem kohlensauren Salze hört endlich die Entwicklung von Kohlensäure auf. Nachdem man das in der Kälte neutralisirte Produkt mit Wasser verdünnt hat, wird das Filtrat anfänglich im Wasserbade bis zum Erscheinen eines durchsichtigen Häutchens abgedampft. Dieses entfernt man, die Mutterlauge aber concentrirt man nun im Exsiccator über Schwefelsäure. Die hierbei resultirenden Baryum- oder Calciumsalze sind amorphe, gummiartige Massen, welche im trocknen Zustande sich gut zu weissem Pulver zerreiben lassen. Dieses Pulver trocknet man nun im Exsiccator bis zum constanten Gewicht und benutzt es dann in diesem Zustande zu den Analysen.

Sowohl die Baryum- als auch die Calciumsalze waren zu den analytischen Bestimmungen aus verschiedenen Portionen des zu untersuchenden Produktes bereitet worden, wobei die Bestimmung des Procentgehaltes der in ihnen enthaltenen Metalle sowohl mit im Exsiccator, als auch bei

100° getrockneten Salzen ausgeführt wurden. Die Verbrennung derselben zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes wurde mit Kupferoxyd und einem Gemisch von chromsaurem Blei und Kaliumchromat vollführt. Hier die Resultate dieser Analysen.

1. Analysen der Baryumsalze.

1. 0,2035 Grm. des Salzes wogen, nachdem es durch Trocknen bei 100° Wasser abgegeben, 0,1910 Grm. und gaben 0,0820 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,3275 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,3070 Grm. und gaben 0,1305 Grm. $BaSO_4$.

3. 0,2760 Grm. des Salzes wogen nach dem Wasserverlust durch Trocknen bei 100° 0,2590 Grm. und gaben 0,1110 Grm. $BaSO_4$.

4. 0,3310 Grm. des Salzes gaben nach dem Trocknen im Exsiccator 0,3980 Grm. CO_2 und 0,1565 Grm. H_2O.

5. 0,2545 Grm. des Salzes, das bei 100° getrocknet worden, gaben 0,3265 Grm. CO_2 und 0,1075 Grm. H_2O.

A. Erhalten für die im Exsiccator getrockneten Barymsalze:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für die Formel $(C_5H_{15}O_7)_2Ba$:
C	—	—	—	32,79	32,93
H	—	—	—	5,25	5,15
Ba	23,69	23,43	23,65	—	23,50.

B. Erhalten für die bei 100° getrockneten Baryumsalze:

	1.	2.	3.	5.	Berechnet für die Formel $(C_5H_{13}O_6)_2Ba$:
C	—	—	—	34,99	35,10
H	—	—	—	4,69	4,75
Ba	25,24	24,99	25,20	—	25,05.

2. Analysen der Calciumsalze.

1. 0,2370 Grm. Salz, nachdem es durch Trocknen bei 100° Wasser verloren, wogen 0,2175 Grm. und gaben 0,0655 Grm. $CaSO_4$.

2. 0,1225 Grm. Salz wogen nach dem Wasserverlust durch Trocknen bei 100° 0,1140 Grm. und gaben 0,0350 Grm. $CaSO_4$.

3. 0,3415 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4920 Grm. CO_2 und 0,1925 Grm. H_2O.

4. 0,2755 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4325 Grm. CO_2 und 0,1410 Grm. H_2O.

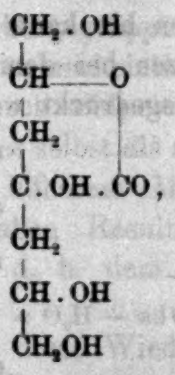
A. Erhalten für im Exsiccator getrocknete Calciumsalze:

	1.	2.	3.	Berechnet für die Formel $(C_5H_{15}O_7)_2Ca$:
C	—	—	39,29	39,51
H	—	—	6,26	6,17
Ca	8,13	8,40	—	8,23.

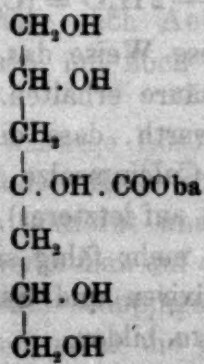
B. Erhalten für die bei 100° getrockneten Calciumsalze:

	1.	2.	4.	Berechnet für die Formel $(C_6H_{13}O_6)_2Ca$:
C	—	—	42,81	42,67
H	—	—	5,69	5,77
Ca	8,86	9,03	—	8,89.

Aus allen den hier angeführten analytischen Werthen geht unzweifelhaft hervor, dass sowohl das Baryum- als auch das Calciumsalz die Eigenschaft besitzen, durch Trocknen bei 100° bis zur Unveränderlichkeit des Gewichtes ein Molekül Wasser zu verlieren. Wenn man nun zugiebt, dass unser Produkt die Structur des Tetraoxyoctolactons besit mit der Formel:



so muss sein Baryumsalz von der Zusammensetzung $(C_8H_{15}O_7)_2Ba$ durch Zerstörung dieses innern Lactonringes entstehen unter Bildung des entsprechenden Barytsalzes einer Pentaoxysäure von folgender Formel:

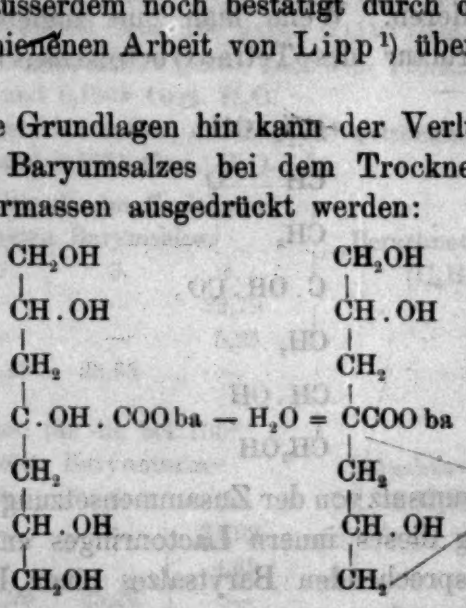


Doch, wie der Versuch lehrt, hat das Baryumsalz diese Zusammensetzung nur bis zum Trocknen bei 100°, wobei es

[1]) Wie im gegebenen Falle, so auch weiter, bezeichnen ba und ca ein halbes Atom Ba und Ca.

ein Molekül Wasser verliert; in letzterem Zustande nähert sich seine Zusammensetzung der Formel $(C_8H_{13}O_6)_2Ba$. Auf Kosten welcher der zwei Hydroxylgruppen dieser Wasserverlust stattfindet, ist nicht mit Gewissheit anzugeben. Aller Wahrscheinlichkeit nach vollzieht sich hier die Ausscheidung des Wassers nach denselben Gesetzmässigkeiten, wie bei der Bildung der Lactone, d. h. so, dass die in der γ-Stellung sich befindenden Hydroxylgruppen am meisten zur Abscheidung von Wasser und Bildung anhydridischer Körper geneigt sind. Diese Annahme wird ausserdem noch bestätigt durch die Angaben der unlängst erschienenen Arbeit von Lipp[1]) über das δ-Hexylenglycol.

Auf diese Grundlagen hin kann der Verlust des Wassermoleküls des Baryumsalzes bei dem Trocknen desselben bei 100° folgendermassen ausgedrückt werden:



$$(C_8H_{15}O_7)_2Ba - 2H_2O = (C_8H_{13}O_6)_2Ba.$$

Es wird also auf diese Weise das Baryumsalz einer einbasischen Trioxyanhydridsäure erhalten. Hierbei ist besonders der Umstand bemerkenswerth, dass die einmal bei 100° getrockneten Baryum- oder Calciumsalze (alles oben Gesagte bezieht sich gleichfalls auch auf letzteres) bedeutend schwerer in Wasser löslich und nicht mehr fähig sind, aufs neue die Elemente des Wassers zu fixiren und Salze von der ursprünglichen Zusammensetzung zu bilden.

Wirkung der Baryum- und Calciumcarbonate beim Kochen. Bereits oben wurde erwähnt, dass beim Eindampfen im Wasserbade der in der Kälte mit kohlen-

[1]) Ber. 18, 3275.

saurem Baryt oder Kalk digerirten concentrirten Lösung des untersuchten Produktes auf der Flüssigkeitsoberfläche die Bildung eines Häutchens beobachtet wird. Die Analyse dieses letzteren zeigte, dass dasselbe einen weit grösseren Procentgehalt an Metall enthält, als den Normalsalzen von der Zusammensetzung $(C_8H_{15}O_7)_2M''$ und $(C_8H_{13}O_6)_2M''$ entspricht.

Die anfängliche Annahme, dass nämlich das untersuchte Produkt an und für sich keine gleichartige Verbindung, sondern nur ein Gemenge mehrerer Produkte ist, von welchen eines eine weniger energisch oxydirte Verbindung mit nur einer Carboxylgruppe (das untersuchte Produkt), die anderen aber weitere Oxydationsprodukte der letzteren Verbindung mit zwei oder sogar drei Carboxylgruppen vorstellen, erschien auf den ersten Blick am wahrscheinlichsten. Doch zahlreiche Analysen sowohl des durch Salpetersäure von verschiedener Stärke oxydirten Produktes selbst als auch des aus den Baryum- und Calciumsalzen mit höherem Metallprocentgehalt ausgeschiedenen Produktes gaben Resultate, die nur der einen Verbindung $(C_8H_{14}O_6)$, d. h. dem Tetraoxyoctolacton vollständig entsprachen.

Es zeigt sich, dass diese Wiedersprüche nur in der besonderen Befähigung des Baryum- und Calciumcarbonats liegen, beim Kochen in vollständig anderer Art zu wirken, nämlich neue, sogenannte basische Salze zu bilden, die ihrerseits auch nicht die einzigen ihrer Art sind, da die freien Erdalkalien (Aetzbaryt und theilweise auch Aetzkalk) noch weit energischer einwirken und Salze mit noch höherem Procentgehalt an Metall liefern.

Wenn man eine wässrige Lösung unseres Produktes mit kohlensaurem Baryt oder Kalk tüchtig kocht, darauf den Ueberschuss desselben entfernt und das Filtrat im Wasserbade abdampft, so bemerkt man auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Erscheinen eines schuppigen Häutchens, welches, indem es allmählich immer mehr die ganze Oberfläche überzieht, oft in Regenbogenfarben schimmert. Mit der Concentration der Flüssigkeit nimmt die Quantität des Häutchens immer mehr und mehr zu und fällt schliesslich allmählich zu Boden. Diese Salze können auch so erhalten werden, dass man das Eindampfen im Wasserbade nur bis zum Anfang der Häutchen-

bildung fortsetzt, darauf der Flüssigkeit Alkohol zugefügt und den reichlichen flockigen Niederschlag auf einem Filter sammelt, mit Alkohol auswäscht, abpresst und im Exsiccator über Schwefelsäure austrocknet. Dieser Niederschlag stellt ein ebensolches, genügend reines, basisches Baryum- oder Calciumsalz dar. Wie dieses, so ist auch jenes Salz völlig amorph, ohne jede Spur von Krystallisation.

Viele Analysen dieser basischen Salze wurden ausgeführt, wobei sich ergab, dass ihre Zahlenresultate um 1% bis 1,5% schwanken (dieses bezieht sich mehr auf das Baryumsalz), was hauptsächlich von ihrer Gewinnungsart abhängig ist: von der Dauer des Kochens mit den kohlensauren Salzen, von dem Grade der Concentration u. s. w. Dennoch weisen alle Data der ausgeführten Analysen unzweifelhaft auf eine gewisse Constanz ihrer Zusammensetzung hin; ausserdem erlauben auch die Werthe einer Elementaranalyse von Proben derjenigen Salze, welche ihrem Metallprocentgehalt nach dem theoretisch berechneten am nächsten kamen, ihnen direct eine bestimmte Structur zuzuschreiben. Diese Salze verlieren durch Trocknen bei 100° bereits zwei Moleküle Wasser.

Hier einige der zahlreichen Daten von den Analysen dieser Salze:

1. Analysen der Baryumsalze.

1. 0,2140 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,1930 Grm. und gaben 0,1310 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,3205 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,2895 Grm. und gaben 0,1995 Grm. $BaSO_4$.

3. 0,2755 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,2470 Grm. und gaben 0,1690 Grm. $BaSO_4$.

4. 0,2370 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,2145 Grm. und gaben 0,1465 Grm. $BaSO_4$.

5. 0,3115 Hrm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,2815 Grm. und gaben 0,1960 Grm. $BaSO_4$.

6. 0,1980 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,1800 Grm. und gaben 0,1215 Grm. $BaSO_4$.

7. 0,3325 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,3095 Grm. CO_2 und 0,1280 Grm. H_2O.

8. 0,2640 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2445 Grm. CO_2 und 0,0985 Grm. H_2O.

9. 0,2580 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,2645 Grm. CO_2 und 0,0770 Grm. H_2O.

10. 0,3440 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,3555 Grm. CO_2 und 0,1045 Grm. H_2O.

A. Gefunden für die im Exsiccator getrockneten Baryumsalze:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Ber. f. d. Formel $C_8H_{16}O_8Ba$:
C	—	—	—	—	—	—	25,39	25,26	25,46
H	—	—	—	—	—	—	4,28	4,15	4,24
Ba	35,99	36,60	36,07	36,34	37,00	36,08	—	—	36,34

Anmerkung. Die Analyse 7 ist mit einer Portion des Baryumsalzes ausgeführt worden, dessen Procentgehalt an Baryum im 4. Versuche bestimmt worden ist (36,34 %); Nr. 8 aber mit einer Portion des beim 3. Versuche (36,07 %) analysirten Salzes.

B. Gefunden für die bei 100° getrockneten Baryumsalze:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	9.	10.	Ber. f. d. Formel $C_8H_{12}O_6Ba$:
C	—	—	—	—	—	—	27,96	28,18	28,16
H	—	—	—	—	—	—	3,32	3,37	3,52
Ba	39,91	40,52	40,23	40,16	40,94	39,68	—	—	40,18

Anmerkung. Die Resultate des 9. Versuches sind durch Verbrennen des Baryumsalzes erhalten, in welchem das Metall im 4. Versuche (40,16 %) bestimmt wurde; die Resultate der 10. Analyse durch Verbrennen eines Salzes mit einem Procentgehalt an Metall von 40,23 % (3. Versuch).

2. Analysen der Calciumsalze.

1. 0,2570 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wogen 0,2240 Grm. und gaben 0,1265 Grm. $CaSO_4$.

2. 0,2845 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wogen 0,2460 Grm. und gaben 0,1375 Grm. $CaSO_4$.

3. 0,3615 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wogen 0,3225 Grm. und gaben 0,1790 Grm. $CaSO_4$.

4. 0,2515 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wogen 0,2175 Grm. und gaben 0,1210 Grm. $CaSO_4$.

5. 0,2470 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,3085 Grm. CO_2 und 0,1275 Grm. H_2O.

6. 0,1745 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2140 Grm. CO_2 und 0,0880 Grm. H_2O.

7. 0,3160 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4415 Grm. CO_2 und 0,1335 Grm. H_2O.

8. 0,2525 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,3605 Grm. CO_2 und 0,1075 Grm. H_2O.

A. Gefunden für im Exsiccator getrocknete Calciumsalze:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Ber. für die Formel $C_8H_{14}O_8Ca$
C	—	—	—	—	34,46	33,45	34,29
H	—	—	—	—	5,73	5,60	5,71
Ca	14,48	14,21	14,56	14,15	—	—	14,29

Bnmerkung. Die Data des Versuches Nr. 5 sind durch Verbrennen des Calciumsalzes erhalten worden, dessen Procentgehalt an Calcium im Versuche 2 bestimmt worden ist (14,21%); die Data des Versuches 6 aber bei der Analyse eines Calciumsalzes mit 14,15% Ca (Versuch 4).

	B. Gefunden für die bei 100° getrockneten Calciumsalze:						Ber. für die Formel
	1.	2.	3.	4.	7.	8.	$C_8H_{12}O_6Ca$
C	—	—	—	—	38,11	33,94	39,34
H	—	—	—	—	4,69	4,73	4,92
Ca	16,61	16,44	16,32	16,36	—	—	16,40.

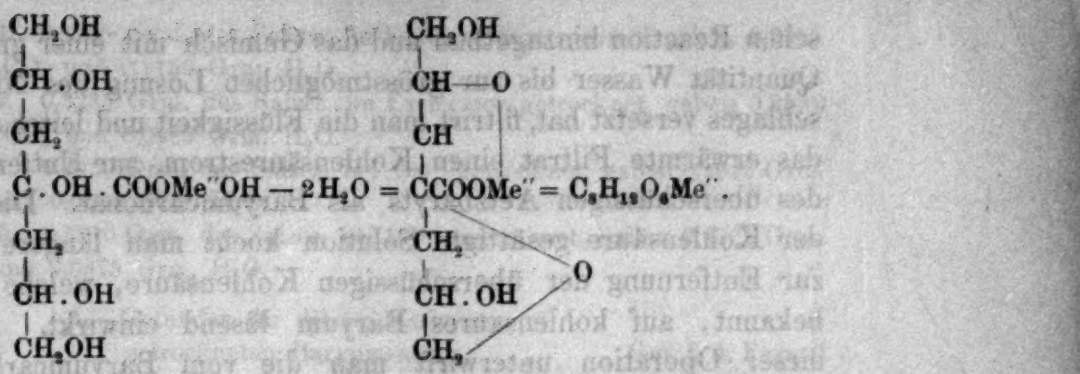
Die Resultate der Elementaranalysen Nr. 7 und 8 sind erhalten durch Verbrennen von Calciumsalzen, deren Procentgehalt an Ca in den Versuchen 3 und 1 bestimmt worden ist.

Alle oben angeführten Analysen der Baryum- und Calciumsalze stimmen hinsichtlich ihres Procentgehaltes an Ba, Ca, C und H genügend mit den Formeln: $C_8H_{16}O_8Me''$ (für die im Exsiccator getrockneten Salze) und $C_8H_{12}O_6Me''$ (für die bei 100° getrockneten Salze) überein.

Indem man nun den Austritt zweier Wassermoleküle aus jedem Salzmolekül beim Trocknen desselben bei 100° durch das Vorhandensein von zwei Paaren Hydroxyl, die im Verhältniss zu einander sich in der γ-Stellung befinden, erklärt und indem man den besonderen Charakter dieser Salze berücksichtigt, die bei anhaltendem Kochen mit kohlensauren Erdalkalien und darauf folgendem langsamen Eindampfen im Wasserbade und Fällen durch Alkohol sich bilden, so kann ihr Bau durch folgende rationelle Formel ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.COO.Me''OH = C_8H_{16}O_8Me'' \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

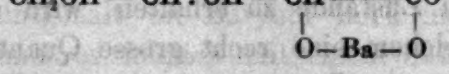
Der bei 100° sich vollziehende Verlust zweier Moleküle Wasser kann durch folgendes Schema versinnlicht werden:



Die Existenz solcher Salze und ihre Fähigkeit, beim Erwärmen Wasser zu verlieren, ist bereits in der Literatur bekannt. So erklären Fr. Iwig und O. Hecht[1]), nachdem sie durch Oxydation des Mannits mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Erythrinsäure erhalten, die Structur des basischen Baryumsalzes dieser letzteren durch folgende Formel:

$$CH_2OH - CH.OH - CH.OH - CO_2BaOH.$$

Indem dieses Salz beim Erwärmen Wasser verliert[2]), geht es in ein neues Salz von folgender Structur über:



Ausser der Erythrinsäure geben ähnliche Salze auch die Lacton- und Glyconsäure.[3])

Wirkung des Aetzbaryts und des Aetzkalks. Beim Behandeln einer concentrirten wässrigen Lösung des Tetraoxyoctolactons mit Aetzbaryt beobachtet man bereits in der Kälte die Bildung eines weissen, flockigen, rasch sich zu Boden setzenden Niederschlages. Die Entstehung eines ähnlichen Niederschlages findet auch durch Einwirkung von Aetzkalk statt. Die neutrale, sogar alkalische Reaction, welche bei der Einwirkung von Aetzbaryt in der Kälte oder beim leichten Erwärmen zu beobachten ist, verschwindet sogleich, sobald das Erwärmen bis zu einer höheren Temperatur gesteigert worden ist. Nachdem man Aetzbaryt beim Kochen bis zur alkali-

[1]) Ber. 19, 468 u. 14, 1760.
[2]) Lamparter, Ann. Chem. 134, 260.
[3]) A. Herzfeld, das. 220, 335.

schen Reaction hinzugethan und das Gemisch mit einer grossen Quantität Wasser bis zur grösstmöglichen Lösung des Niederschlages versetzt hat, filtrirt man die Flüssigkeit und leitet durch das erwärmte Filtrat einen Kohlensäurestrom, zur Entfernung des überschüssigen Aetzbaryts als Baryumcarbonat. Die mit der Kohlensäure gesättigte Solution kocht man längere Zeit zur Entfernung der überschüssigen Kohlensäure, welche, wie bekannt, auf kohlensaures Baryum lösend einwirkt. Nach dieser Operation unterwirft man die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit erst auf freiem Feuer, darauf im Wasserbade dem Abdampfen. Beim Abdampfen beginnt alsbald die Bildung von Häutchen des schwerlöslichen Baryumsalzes. Die erste Absonderung dieses Salzes wird verworfen, da sie noch eine Beimengung von kohlensaurem Baryt enthält; die zweite und dritte Abscheidung des Salzes wird auf einem kleinen Filter gesammelt, zwei bis drei Mal mit Wasser abgewaschen und sorgfältig zwischen Papier abgepresst. Das Salz bildet Schüppchen von graugelber Farbe, die fettig anzufühlen und äusserst schwer in Wasser löslich sind. Um dieses Salz in noch reinerem Zustande zu erhalten, wird es nochmals in Wasser, von welchem eine recht grosse Quantität nöthig ist, gelöst und die wässrige Lösung aufs neue im Wasserbade eingedampft. Zu bemerken ist hierbei, dass die nochmalige Lösung dieses Salzes nur vor dem Austrocknen desselben bei 100° möglich ist, da das einmal bei dieser Temperatur getrocknete Salz ganz unlöslich ist.

Hier sind die Analysenresultate sowohl des im Exsiccator, als auch des bei 100° getrockneten Salzes zusammengestellt.

1. Analysen der Baryumsalze.

1. 0,2145 Grm. des Salzes wogen, nach dem Wasserverlust durch Trocknen bei 100°, 0,2065 Grm. und gaben 0,1685 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,2240 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, wogen 0,2155 Grm. und gaben 0,1755 Grm. $BaSO_4$.

3. 0,1225 Grm. Salzes, bei 100° getrocknet, wogen 0,1180 Grm. und gaben 0,0965 Grm. $BaSO_4$.

4. 0,2645 Frm. des Salzes, bei 100° getrocknet, wogen 0,2530 Grm. und gaben 0,2080 Grm. $BaSO_4$.

5. 0,1740 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, wogen 0,1665 Grm. und gaben 0,1375 Grm. $BaSO_4$.

6. 0,3720 Grm. des Salzes, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2955 Grm. CO_2 und 0,1155 Grm. H_2O.

7. 0,3235 Grm. des Salzes, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2520 Grm. CO_2 und 0,0965 Grm. H_2O.

8. 0,2450 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,2015 Grm. CO_2 und 0,0695 Grm. H_2O.

9. 0,3310 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,2725 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

A. Gefunden für die im Exsiccator getrockneten Baryumsalze:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Gef. f. d. Formel $C_5H_{15}O_9Ba$ ba:
C	—	—	—	—	—	21,66	21,24	21,60
H	—	—	—	—	—	3,45	3,31	3,37
Ba	46,19	46,07	46,32	46,24	46,46	—	—	46,23.

B. Gefunden für die bei 100° getrockneten Baryumsalze:

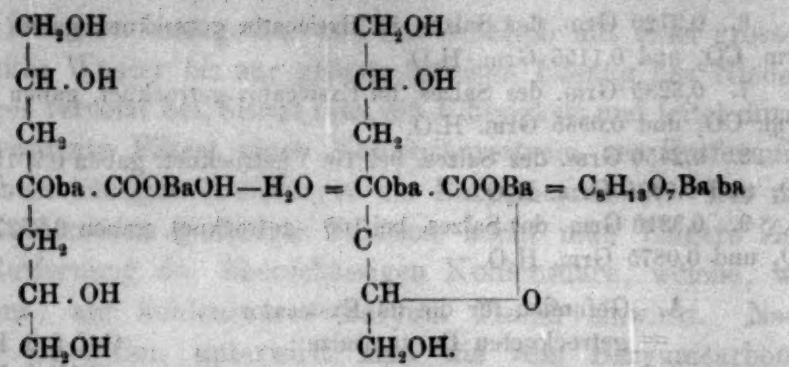
	1.	2.	3.	4.	5.	8.	9.	Ber. f. d. Formel $C_5H_{13}O_7Ba$ ba:
C	—	—	—	—	—	22,43	22,45	22,51
H	—	—	—	—	—	3,15	2,94	3,05
Ba	47,98	47,88	48,09	48,34	48,56	—	—	48,18.

Wenn man diese Analysen durchsieht, so findet man, dass hier der Procentgehalt an Baryum noch mehr zugenommen hat, so dass man es folglich mit einem Salz von noch basischerem Charakter zu thun hat. Diesem Salze entspricht genau die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COBaCOOBaOH = C_5H_{13}O_9Ba\ ba. \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Dass ein Baryumsalz von dieser Structur nur ein Wassermolekül verlieren kann, da hier nur ein Paar Hydroxyle in der γ-Stellung sich befinden, wird auch durch Analysenresultate bestätigt.

Der bei dem Erwärmen stattfindende Process der Wasserabscheidung kann so dargestellt werden:



Das auf analogem Wege gewonnene Calciumsalz unterscheidet sich unbedeutend von demjenigen Calciumsalze, welches sich durch Einwirkung von Calciumcarbonat und nachfolgendes Abdampfen oder Fällen mit Alkohol bildet. Wenn auch im ersteren Falle eine gewisse Zunahme des Procentgehaltes an Calcium beobachtet wird, so giebt dieselbe uns doch, ihrer Geringfügigkeit wegen, kein Recht, den Calciumsalzen dieselbe Zusammensetzung, wie den Baryumsalzen zuzuschreiben.

Hier die Resultate der Procentgehaltbestimmnng an Calcium in den durch Behandlung mit Aetzkalk gewonnenen Salzen.

1. 0,2285 Grm. des Salzes, bei 100° getrockn., gaben 0,1335 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,1095 Grm. des Salzes, bei 100° getrockn., gaben 0,0670 Grm. $CaSO_4$.

	Gef. f. die Calciumsalze:		Berechnet für	Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_{12}O_7Ca$ ca:	$C_8H_{12}O_8Ca$:
Ca	17,18	18,01	21,35	16,40.

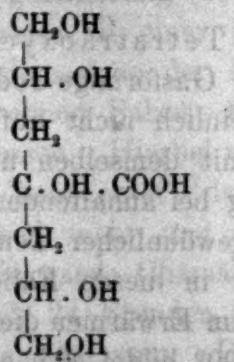
Ungeachtet aller hier erhaltenen, streng mit den theoretischen Vorstellungen von dem Baue der basischen Salze übereinstimmenden Data, veranlasste dennoch der hohe Procentgehalt an Baryum in diesen Salzen Zweifel daran, ob wir es hier mit Derivaten in Form von basischen Salzen des ursprünglich benutzten Produktes von der Formel $C_8H_{14}O_8$ zu thun hatten. Zur Lösung dieser Frage wurden alle Barytsalze mit solch hohem Procentgehalt an Baryum (von 45%—48%) gesammelt, mit Wasser geschüttelt, in einigen Tropfen Essigsäure gelöst und die so gewonnene essigsaure Lösung mit Bleiacetat gefällt. Das niedergefallene Bleisalz wurde sorgfältig gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; das von dem Schwefelblei getrennte Filtrat, bis fast zur Trockne eingedampft, wiederholt durch Alkohol und Aether gereinigt,

gab gegen Ende eine gewisse Menge einer gelben, syrupartigen Substanz, welche ihren Eigenschaften nach dem Tetraoxyoctolacton ähnlich war; die Analysen desselben bestätigten, dass wir hier wirklich Derivate in Gestalt von basischen Baryumsalzen des Tetraoxyoctolactons von der Formel $C_8H_{14}O_6$ vor uns hatten.

1. 0,2785 Grm. der Subst. gaben 0,4805 Grm. CO_2 u. 0,1690 Grm. H_2O.
2. 0,1675 Grm. der Subst. gaben 0,2875 Grm. CO_2 u. 0,1025 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Ber. für die Formel:
	1.	2.	$C_8H_{14}O_6$
C	47,06	46,81	46,61
H	6,74	6,79	6,78.

Verhalten des Tetraoxyoctolactons gegen Wasser. Wasser wirkt in der Kälte nicht auf das Tetraoxyoctolacton ein, beim Erwärmen wird aber zugleich mit dem Auflösen desselben eine gewisse Verstärkung der Säureeigenschaften bemerkt (rothe Färbung des Lackmuspapieres und starke Kohlensäureentwicklung beim Zusatz von Baryumcarbonat) was als Bestätigung der Thatsache dient, dass beim Kochen mit Wasser ein gewisser Theil des Lactons die Elemente von Wasser aufnimmt, unter Bildung der entsprechenden Pentaoxydipropylessigsäure von der Formel:



Verhalten des Tetraoxyoctolactons gegen alkoholische Lösung von Jod und Sublimat, nach der Methode von Hübl bereitet. Die theoretischen Erwägungen über die Structur des Tetraoxyoctolactons sprechen dafür, dass letzteres eine gesättigte Verbindung ist. Ausgeführte Titrirversuche des Lactons nach der Hübl'schen Methode (alkoholische Solution von Jod und Sublimat) sowohl[1]), als auch nach

[1]) Dingler's polyt. Journ. 253, 285, 286. 1884.

der von Saytzeff modificirten Methode (alkoholische Lösung von Jod und Bromquecksilber)[1]) bestätigen dieses. Hier die Data:

1. Zu 0,2365 Grm. Substanz wurden 10 Ccm. Hübl'sche Solution mit dem Titer 0,02358 hinzugefügt; nach 26 Stunden wurden zum Zurücktitriren 38,4 Ccm. unterschwefligsaurer Natronlösung verbraucht mit dem Titer 0,006 (zu Jod). Auf diese Weise sind 0,0054 Grm. Jod gebunden worden.

2. Zu 0,1965 Grm. Substanz wurden 10 Ccm. derselben Solution hinzugethan und nach Verlauf von 24 Stunden zum Zurücktitriren 38,9 Ccm. der unterschwefligsauren Natronlösung verbraucht. Gebunden waren also 0,0024 Grm. Jod.

3. Zu 0,2110 Grm. Substanz wurden 10 Ccm. der alkoholischen Lösung von Jod und Bromquecksilber mit dem Titer 0,0225 Grm. hinzugefügt; nach 16 Stunden wurden zum Rücktitriren 18,1 Ccm. unterschwefligsaurer Natronlösung mit dem Titer 0,01237 Grm. verbraucht. Es waren also 0,00111 Grm. Jod gebunden worden.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_8H_{14}O_5$:
J	2,28	1,22	0,58	0.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die geringe Quantität des gebundenen Jodes durch die bei dieser Methode unvermeidlichen Fehler bedingt.

Verhalten des Tetratraoxyoctolatons gegen Jodwasserstoffsäure. Gasförmige Jodwasserstoffsäure wirkt in der Kälte augenscheinlich nicht auf das Tetraoxyoctolacton ein; so zeigte eine mit demselben unter Abkühlen gesättigte wässrige Lactonlösung bei anhaltendem Stehen, anfangs in der Kälte, nachher bei gewöhnlicher Temperatur, gar keine Veränderung, ausser der in diesen Fällen gewöhnlichen dunkelrothen Färbung. Beim Erwärmen dieser Lösung mit Phosphor in einem Rohre auf 100° bildet sich eine bedeutende Quantität eines ölartigen Stoffes, welcher mit Wasserdämpfen überdestillirt und seinem Aussehen, seinem Geruche und seiner Consistenz nach grosse Aehnlichkeit mit Jodmethyl oder Jodpropyl hatte. Ausserdem war in der Flüssigkeit eine unbedeutende Menge irgend einer Säure vorhanden, die ein unkrystallisirbares Silber-

[1]) Bei dieser Modification werden bedeutend bessere Resultate erzielt, und ausserdem ist die alkoholische Lösung von Jod und Bromquecksilber bedeutend beständiger in ihrem Titer.

salz gab und welche ihrer geringen Quantität und Unreinheit wegen nicht untersucht werden konnte.

Oxydation des Calciumsalzes der Pentaoxydipropylessigsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Wie die oben angeführten Untersuchungen über die oxydirende Eigenschaft der schwachen Salpetersäure auf Diallyloxalsäure gelehrt haben, so ist das einmal bei dieser Reaction gebildete Tetraoxyoctolacton bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure zu einer weiteren Oxydation nicht mehr fähig, es zersetzt sich hierbei direct, und giebt Anlass zur Bildung von Kohlen-, Ameisen- und Oxalsäure. Es war deshalb von Interesse zu ergründen, wie dieses Tetraoxyoctolacton sich gegen die oxydirende Wirkung des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung verhalten werde, d. h. unter Bedingungen einer möglichst wenig energischen Oxydation; ob es hierbei nicht gelingen sollte, die Oxydation zweier oder zum wenigsten eines Oxymethyls in Carboxyl zu bewerkstelligen ohne Zerstörung des ursprünglichen Produktes. Um diese Frage zu beantworten, wurde der unten beschriebene Oxydationsversuch ausgeführt.

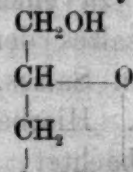
Eine Kaliumpermanganatlösung (29 Grm. auf 1400 Grm. Wasser) wurde tropfenweise zu einer stark gekühlten wässrigen Solution des Calciumsalzes der Pentaoxydipropylessigsäure (17 Grm. des trocknen Salzes, 8 Grm. Aetzkali und 1,400 Grm. Wasser) gegossen. Hierbei wurde anfangs eine fast momentane Entfärbung beobachtet, dann verlangsamte sich dieselbe immer mehr und mehr und gegen Ende hörte sie völlig auf. Nachdem die ganze Chamäleonlösung hinzugefügt war, wurde das Gemisch 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. Der nicht in Reaction getretene Chamäleonüberschuss wurde durch eine schwache Lösung von unterschwefligsaurem Natron zerlegt, darauf die Flüssigkeit schwach erwärmt und von dem braunen Manganperoxyd abfiltrirt. Nach Einengung des Filtrats durch Abdampfen wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine reichliche Kohlensäureentwicklung bemerkt wurde, und danach mit Silbernitrat gefällt. Der entstandene Silberniederschlag (anfänglich weiss, nachher braun werdend) wurde auf dem Filter

gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von dem Schwefelsilber wurde mit Aetzkalk neutralisirt, das niedergefallene unlösliche Kalksalz abgeschieden (in der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit fand sich nichts mehr vor), ausgewaschen und der Einwirkung von Essigsäure unterworfen, zur Abtrennung des oxalsauren Calciums (des sich nicht lösenden Theiles) von anderen, möglicher Weise hier enthaltenen Kalksalzen (essigsaure Lösung). Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Essigsäure einen äusserst geringen Theil des Niederschlages löst, der folglich fast ganz aus oxalsaurem Kalk bestand. In die essigsaure Lösung war (wie es die weiteren Untersuchungen zeigten) nur eine gewisse Quantität des Kalksalzes der ursprünglichen, nicht der Oxydation unterlegenen Säure übergegangen.

Das Tetraoxyoctolacton zerfällt also auch unter Bedingungen der allerschwächsten Oxydation in Kohlensäure und hauptsächlich in Oxalsäure.

Durch die oben angeführten Untersuchungen wurden Einblicke in die Constitution des Produktes gewonnen, welches durch Einwirkung schwacher Salpetersäure auf Diallyloxalsäure entsteht.

Die Gewinnung des Tetraoxyoctolactons von der Formel:

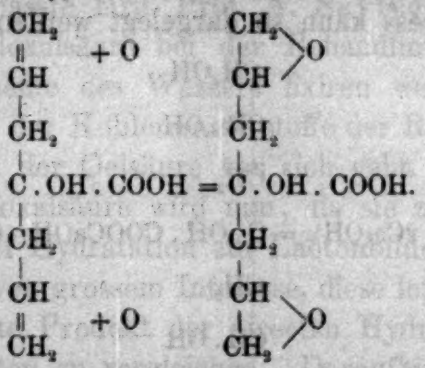


mit Hülfe dieser Reaction weist darauf hin, dass die Diallyloxalsäure, als eine ungesättigte Säure, bei ihrer Oxydation durch Salpetersäure ganz genau demselben Oxydationsprocesse unterliegt, welcher von A. Saytzeff bei der Gewinnung der Dioxystearinsäure durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung beobachtet worden ist.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 300.

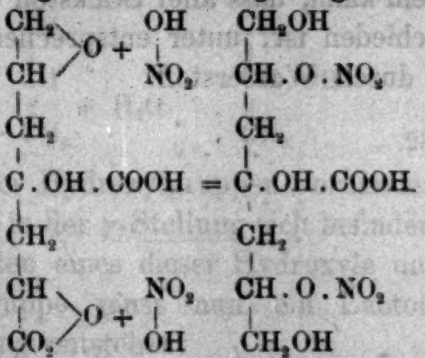
In diesem letzteren Falle bindet die ungesättigte Oelsäure anfänglich ein Atom Sauerstoff und bildet — als Zwischenglied — eine Glycidverbindung. Diese letztere fixirt, wie alle ähnlichen Verbindungen, leicht die Elemente des Wassers, was zu Entstehung von Dioxystearinsäure führt.

Bei der Diallyloxalsäure verläuft die erste Phase der Oxydation aller Wahrscheinlichkeit nach auf analoge Weise, d. h. auf Kosten zweier Doppelbindungen erfolgt eine directe Addition zweier Sauerstoffatome und die Bildung einer Glycidverbindung. Dieses kann durch folgendes Schema ausgedrückt werden:



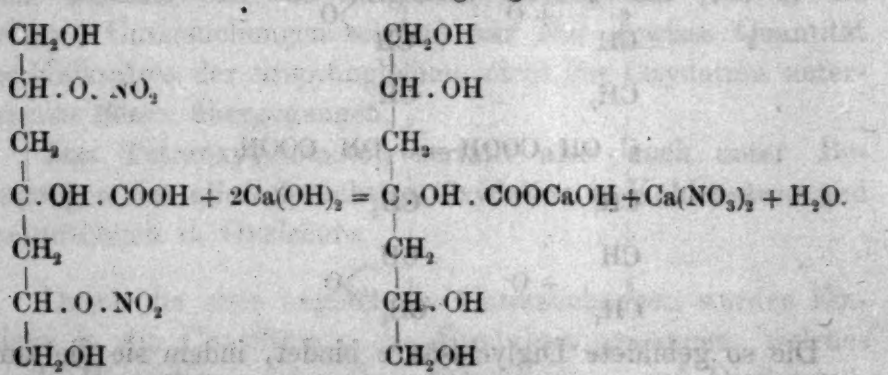
Die so gebildete Diglycidsäure bindet, indem sie die zur Hydratation günstigen Bedingungen findet, die Elemente des Wassers und bildet Tetraoxydipropylessigsäure, welche infolge des Vorhandenseins zweier Hydroxyle in der γ-Stellung aufs neue Wasser verliert auf Kosten des alkoholischen und des Carboxylhydroxyls und in Tetraoxyoctolacton übergeht.

Gleich wie alle Glycidverbindungen fähig sind, ausser mit Wasser, sich auch direct mit Säuren zu verbinden, erweist auch unser Zwischenprodukt sich fähig, Salpetersäure zu fixiren, die bei unseren Versuchen im Ueberschuss vorhanden war, was durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



In dem gegebenen Falle erfolgt die Oxydationsreaction, allem Anschein nach, fast ausnahmslos in dieser Richtung. In der That wird das Produkt der Oxydation nach deren Vollendung sehr leicht durch Aether extrahirt, während das Tetraoxyoctolacton darin völlig unlöslich ist. Das durch Aether ausgezogene Produkt zersetzt sich beim Erwärmen sehr stark unter Entwicklung brauner Gase, beim Erwärmen aber mit Erdalkalien entwickelt sich Ammoniak unter Bildung unlöslicher basischer Baryum- oder Calciumsalze der Pentaoxydipropylessigsäure und von salpetersaurem Kalk.

Dieser Process kann so dargelegt werden:



Was hierbei die Ammoniakbildung anbelangt, so findet hier wahrscheinlich ein Nebenprocess statt, wie ein solcher nach den Untersuchungen von A. Sauer und E. Ador[1]) bei der Behandlung des Nitroglycerins mit Aetzkali vor sich geht. Auf diese Weise wird auch hier ein Derivat des Tetraoxyoctolactons in Form eines unlöslichen basischen Calcium- oder Baryumsalzes erhalten. Deshalb ist auch das Kochen des Reactionsproduktes mit den Erdalkalien bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung zu empfehlen, da man nur in diesem Falle überzeugt sein kann, dass aller Stickstoff dieses Zwischenproduktes ausgeschieden ist, unter entsprechender Vertretung der NO_2-Gruppe durch Wasserstoff.

[1]) Ber. 10, 1982.

42. Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf Diallyloxalsäure;

von

Peter Bulitsch.

Die Fähigkeit der Diallyloxalsäure, beim Behandeln mit Salpetersäure in Verbindung mit Sauerstoff und Wasser zu treten und eine gesättigte Verbindung, das Tetraoxyoctolacton, zu geben, veranlasste Hrn. Prof. A. Saytzeff zur Annahme, dass die Diallyloxalsäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure die Elemente des Wassers fixiren werde, ähnlich wie die Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}, oder die Hydratation der Oelsäure vor sich geht.

Die Diallyloxalsäure wird nun, da sie zwei Allylradicale enthält, bei ihrer Hydratation zur Lactonbildung geneigt sein; deshalb war es von grossem Interesse, diese letztere zu studiren und das erlangte Produkt der directen Hydratation mit dem Tetraoxyoctolacton zu vergleichen. Daraufhin wurde von mir auf Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff eine Reihe von Versuchen unternommen, über welche hier zu berichten ist.

Wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure die Hydratation an der Stelle der zwei Allylgruppen vor sich geht nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \end{array},$$

so sind hier zwei Hydroxylgruppen vorhanden, welche zu der Carboxylgruppe in der γ-Stellung sich befinden. Durch Wasserverlust auf Kosten eines dieser Hydroxyle und des Hydroxyles der Carboxylgruppe muss nun ein Lacton von folgender Zusammensetzung entstehen:

In dem gegebenen Falle erfolgt die Oxydationsreaction, allem Anschein nach, fast ausnahmslos in dieser Richtung. In der That wird das Produkt der Oxydation nach deren Vollendung sehr leicht durch Aether extrahirt, während das Tetraoxyoctolacton darin völlig unlöslich ist. Das durch Aether ausgezogene Produkt zersetzt sich beim Erwärmen sehr stark unter Entwicklung brauner Gase, beim Erwärmen aber mit Erdalkalien entwickelt sich Ammoniak unter Bildung unlöslicher basischer Baryum- oder Calciumsalze der Pentaoxydipropylessigsäure und von salpetersaurem Kalk.

Dieser Process kann so dargelegt werden:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.O.NO_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.O.NO_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2Ca(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.COOCaOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Ca(NO_3)_2 + H_2O.$$

Was hierbei die Ammoniakbildung anbelangt, so findet hier wahrscheinlich ein Nebenprocess statt, wie ein solcher nach den Untersuchungen von A. Sauer und E. Ador[1]) bei der Behandlung des Nitroglycerins mit Aetzkali vor sich geht. Auf diese Weise wird auch hier ein Derivat des Tetraoxyoctolactons in Form eines unlöslichen basischen Calcium- oder Baryumsalzes erhalten. Deshalb ist auch das Kochen des Reactionsproduktes mit den Erdalkalien bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung zu empfehlen, da man nur in diesem Falle überzeugt sein kann, dass aller Stickstoff dieses Zwischenproduktes ausgeschieden ist, unter entsprechender Vertretung der NO_2-Gruppe durch Wasserstoff.

[1]) Ber. **10**, 1982.

42. Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf Diallyloxalsäure;

von

Peter Bulitsch.

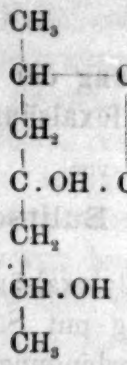
Die Fähigkeit der Diallyloxalsäure, beim Behandeln mit Salpetersäure in Verbindung mit Sauerstoff und Wasser zu treten und eine gesättigte Verbindung, das Tetraoxyoctolacton, zu geben, veranlasste Hrn. Prof. A. Saytzeff zur Annahme, dass die Diallyloxalsäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure die Elemente des Wassers fixiren werde, ähnlich wie die Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}, oder die Hydratation der Oelsäure vor sich geht.

Die Diallyloxalsäure wird nun, da sie zwei Allylradicale enthält, bei ihrer Hydratation zur Lactonbildung geneigt sein; deshalb war es von grossem Interesse, diese letztere zu studiren und das erlangte Produkt der directen Hydratation mit dem Tetraoxyoctolacton zu vergleichen. Daraufhin wurde von mir auf Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff eine Reihe von Versuchen unternommen, über welche hier zu berichten ist.

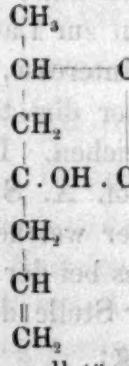
Wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure die Hydratation an der Stelle der zwei Allylgruppen vor sich geht nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C.OH.COOH, \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

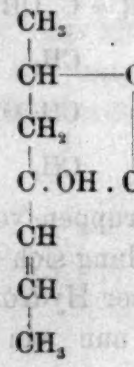
so sind hier zwei Hydroxylgruppen vorhanden, welche zu der Carboxylgruppe in der γ-Stellung sich befinden. Durch Wasserverlust auf Kosten eines dieser Hydroxyle und des Hydroxyles der Carboxylgruppe muss nun ein Lacton von folgender Zusammensetzung entstehen:



Diese Ansicht über die Structur der auf solche Weise zu erhaltenden Verbindung bewahrheitete sich auch in der That; ausserdem ergab sich, dass eine solche vollständige Hydratation nur unter besonderen Bedingungen sich vollzieht, im entgegengesetzten Falle aber geht entweder eine unvollständige Hydratation vor sich unter Bildung eines ungesättigten Lactons von der Formel:



oder aber die anfänglich vollständig hydratisirte Diallyloxalsäure erleidet eine Dehydratation. Ob nun hierbei eine Verbindung von der oben angegebenen Formel sich bildet oder aber die Dehydration sich in anderer Art vollzieht, etwa unter Bildung einer Verbindung:



ist schwer zu entscheiden.

Schwefelsäure von 52,5° Baumé, zu der durch Schnee abgekühlten Diallyloxalsäure hinzugefügt, wirkt scheinbar nicht auf letztere. Das daraus dargestellte Baryumsalz enthält 31,04% Ba (0.1875 Grm. des trocknen Baryumsalzes gaben 0,0990 Grm. $BaSO_4$), während für das der Diallyloxalsäure 30,64% Baryum berechnet wird.

Bei einem tropfenweisen Hinzugiessen von Schwefelsäure von 66° Baumé (15 Grm.) zu der durch Schnee gekühlten Diallyloxalsäure (10 Grm.) wird eine Reactionserscheinung wahrgenommen, die sich durch Dunkelwerden des Gemisches und Entwicklung von Gasbläschen anzeigt. Nach einiger Zeit wird das Schälchen, um die nicht in Reaction getretene und erstarrte Diallyloxalsäure zu schmelzen, in warmes Wasser gestellt, wobei im Momente des Schmelzens der Diallyloxalsäure (47°) die Masse aufs neue zu reagiren anfängt. Sogleich wird wieder durch Schnee abgekühlt und in der Kälte 24 Stunden lang stehen gelassen. Darauf wurde das Gemisch mit Wasser zersetzt, das auf der Flüssigkeitsoberfläche gebildete Häutchen von brauner Farbe und harziger Consistenz abgesondert, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und mit Aetzbaryt neutralisirt. Das Filtrat vom Baryumsulfat, in welchem sich das lösliche Baryumsalz des Produktes befand, wurde durch Abdampfen bis auf ein geringes Volum eingeengt, und darauf durch Schwefelsäure zerlegt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde nun mit Aether extrahirt. Als Resultat wurde eine bedeutende Quantität eines gelben Syrups gewonnen, welcher sogar bei −20° noch nicht erstarrte. Diese Substanz ist in Alkohol und Aether löslich; Wasser bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur Trübung, die beim Ermärmen der wässrigen Lösung bis auf 80° verschwindet, doch beim Erkalten aufs neue erscheint. Diese Substanz ist von schwach saurer Reaction, stark bitterem Geschmack, und besitzt einen ziemlich angenehmen, jedoch schwachen Geruch, der deutlicher bemerkbar beim Ermärmen der Flüssigkeit wird; Fehling'sche Lösung wird von ihr nicht reducirt.

Die mit der auf diese Art dargestellten Substanz ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

1. 0,2145 Grm. Subst. gaben 0,4510 Grm. CO_2 u. 0,1555 Grm. H_2O.
2. 0,1680 Grm. Subst. gaben 0,3525 Grm. CO_2 u. 0,1210 Grm. H_2O.

3. 0,1935 Grm. Subst. gaben 0,4125 Grm. CO_2 u. 0,1393 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	1.	2.	3.	$C_8H_{14}O_4$	$C_8H_{12}O_3$
C	57,84	57,21	58,14	55,17	61,53
H	8,05	8,003	8,01	8,05	7,69.

Obgleich diese Data der Formel $C_8H_{14}O_4$, d. h. des gesättigten Lactons, sehr nahe kommen, so spricht doch alles dafür, dass wir es hier mit einem unreinen Produkte zu thun haben. Die den Kohlenstoffgehalt erhöhende Beimengung kann entweder nicht in Reaction getretene Diallyloxalsäure oder auch nur zur Hälfte hydratisirte Diallyloxalsäure (ungesättigtes Lacton) sein, welche beide ein und dieselbe empirische Formel besitzen, folglich auch ein und dieselbe procentische Zusammensetzung haben.

Die Rücksände vom Aetherauszuge wurden mit Bleicarbonat neutralisirt, und die von dem schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde im Wasserbade bis zur völligen Entfernung des Wassers abgedampft und nach dem Reinigen von den mineralischen Beimengungen durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gab es eine recht ansehnliche Menge eines ebensolchen gelben Syrups, dessen analytische Data dafür sprachen, dass wir hier nun eine reine Portion des gesättigten Lactons, aus völlig hydratisirter Diallyloxalsäure bestehend, unter Händen hatten.

1. 0,1590 Grm. Subst. gaben 0,3255 Grm. CO_2 u. 0,1160 Grm. H_2O.
2. 0,1800 Grm. Subst. gaben 0,3675 Grm. CO_2 u. 0,1305 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{14}O_4$:
	1.	2.	
C	55,83	55,68	55,17
H	8,11	8,06	8,05.

Die Gewinnung des gesättigten Lactons aus den Rückständen vom Aetherauszuge spricht dafür, dass das gesättigte Lacton weniger in Aether löslich ist, als die Diallyloxalsäure oder das ungesättigte Lacton. Indem man nun diese Eigenschaft des gesättigten Lactons benutzt, kann man dasselbe in genügend reinem Zustande ausscheiden und gewinnen. Zu diesem Behufe verfährt man am rationellsten folgendermassen: Nach der Bearbeitung des Gemisches von Diallyloxalsäure

und Schwefelsäure mit Wasser und Entfernung der harzigen Produkte wird dasselbe mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, fast bis zum Sieden erhitzt, und darauf nach dem Erkalten zwei Mal (nicht häufiger) mit Aether extrahirt. Es wird hierbei eine Portion des am wenigsten gesättigten Lactons erhalten. Nach dem Erschöpfen mit Aether wird die rückständige wässrige Flüssigkeit mit Aetzbaryt neutralisirt, das Filtrat von dem Baryumsulfat nach Entfernung des Aetzbarytüberschusses (Durchleiten von Kohlensäure) durch starkes Abdampfen concentrirt und durch eine genügende Quantität Schwefelsäure zerlegt. Nach Abfiltriren des schwefelsauren Baryums wird die Extraction mittelst Aether (nicht mehr als dreimal) vorgenommen und auf diese Weise eine zweite Portion eines weniger ungesättigten Lactons erhalten. Die Rückstände dieses Aetherauszuges, in welchen sich die grösste Menge des gesättigten Lactons befindet, werden mit Bleicarbonat neutralisirt, und die vom Bleisulfat abfiltrirte, durch Schwefelsäure zerlegte, und vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit wird im Wasserbade concentrirt und durch Alkohol und Aether von den mineralischen Beimengungen gereinigt. Hierdurch gewinnt man eine Portion (ungefähr $^1/_3$ der zur Reaction verwendeten Diallyloxalsäure) gesättigten Lactons.

Das Baryumsalz, dargestellt durch Einwirkung von überschüssigem Aetzbaryt[1]) auf eine wässrige Lösung dieser letzteren Portion des gesättigten Lactons, besitzt das Aussehen einer gummiartigen, amorphen Masse von gelblichweisser Farbe. Zu Pulver verrieben und gut im Exsiccator ausgetrocknet, verliert sie kein Wasser, auch nicht beim Erhitzen bis auf 120°. Die Analysen des in ihr enthaltenen Baryums gaben folgende Resultate:

1. 0,2890 Grm. trocknen Salzes gaben 0,1295 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1310 Grm. trocknen Salzes gaben 0,0585 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$(C_5H_{15}O_5)_2Ba$
Ba	26,35	26,26	26,40.

Beim Behandeln des gesättigten Dioxylactons mit Aetzbaryt wird also das Baryumsalz der correspondirenden Trioxysäure erhalten, ein Salz von folgender Zusammensetzung

[1]) Der Ueberschuss an Aetzbaryt wird durch Hindurchleiten von Kohlensäure entfernt.

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
CH.OH \\
| \\
CH_2 \\
| \\
C.OH.COOba. \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH.OH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Dass dieses Salz beim Erwärmen die Elemente des Wassers nicht verliert, findet darin eine Erklärung, dass Hydroxyle in der γ-Stellung nicht vorhanden sind. Ebenso erweist sich dieses Lacton unfähig, basische Baryumsalze zu bilden, im Gegensatze zu dem Tetraoxyoctolacton.

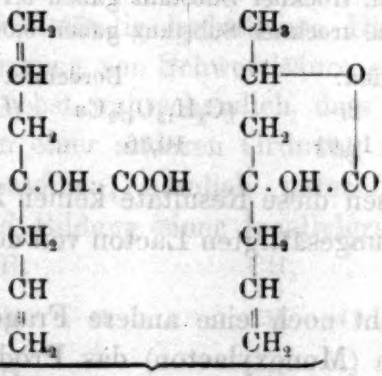
Das ungleichartige Lösungsvermögen dieser lactonartigen Körper in Aether erlaubte, eine mehr oder weniger günstige Trennungs- und Entfernungsmethode einer gewissen Menge der möglicher Weise nicht in Reaction getretenen Diallyloxalsäure auszuarbeiten. Schwefelsäure von 66° Baumé (34 Grm.) wird, wie oben, tropfenweise in durch Schnee gekühlte Diallyloxalsäure (26,5 Grm.) unter fortwährendem Umrühren gegossen, das Gemisch in der Kälte einen Tag lang und darauf bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verlauf von noch 24 Stunden wird das jetzt eine flüssige Consistenz zeigende Gemisch durch Wasser zerlegt, bis zum Sieden erhitzt und mit Bleioxyd neutralisirt. Das Filtrat von dem sorgfältig ausgewaschenen Bleisulfat wird mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt und nach dem Entfernen des Schwefelbleies bis auf ein geringes Volum eingedampft. Zur Entfernung der hier möglicher Weise zurückgebliebenen Diallyloxalsäure wird auf's neue mit kohlensaurem Zink neutralisirt, wobei das Zinksals der Diallyloxalsäure, als in Wasser schwer löslich, zusammen mit dem überschüssigen Zinkcarbonat als Bodensatz verbleibt; in das Filtrat gehen aber die löslichen Zinksalze des Lactons, sowohl des gesättigten als auch ungesättigten, über. Nach Zerlegen dieser Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, dem Entfernen des Schwefelbleies und Einengen derselben bis zu einem geringen Volum, wird sie einige Male mit Aether extrahirt, wobei eine ziemlich grosse Portion (12 Grm.) des ungesättigten

Lactons mit den oben beschriebenen Eigenschaften erhalten wird, was die Analysen bestätigen.

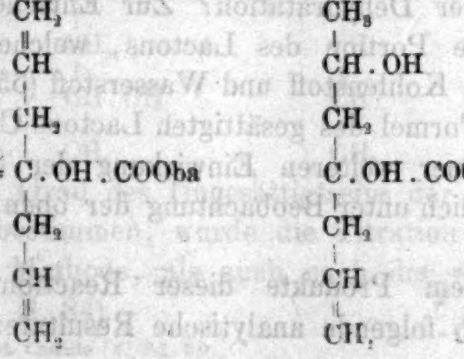
1. 0,1645 Grm. Subst. gaben 0,3690 Grm. CO_2 u. 0,1165 Grm. H_2O.
2. 0,2860 Grm. Subst. gaben 0,6420 Grm. CO_2 u. 0,2045 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_8H_{12}O_3$
C	61,11	61,21	61,53
H	7,87	7,59	7,69.

Diese mit der Formel $C_8H_{12}O_3$ übereinstimmenden Zahlen entscheiden aber noch nicht, mit welcher Verbindung wir es hier zu thun haben, da auch das ungesättigte Lacton mit einer Doppelbindung (Monoxylacton) und auch die Diallyloxalsäure selbst ein und dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen. Diese Frage kann nur entschieden werden durch Darstellen und Analysiren der Baryum- und Calciumsalze dieser Verbindung, da im Falle eines ungesättigten Lactons seine Baryum- und Calciumsalze ein Molekül Wasser mehr, als die entsprechenden Baryt- und Kalksalze der Diallyloxalsäure enthalten werden. In der That wird die Structur dieser Verbindungen durch folgende Formeln ausgedrückt:



Formeln ihrer Baryumsalze:



Das Baryumsalz dieser Verbindung wird dargestellt durch Kochen einer wässrigen Lösung derselben mit Aetzbaryt. Nach Entfernen des Ueberschusses von letzterem und Eindampfen der Flüssigkeit auf ein geringes Volum, wird das in den Exsiccator gestellte Baryumsalz bald dickflüssig, syrupartig und trocknet darauf allmählich zu einer amorphen, glasartigen Masse ein. Zerrieben und gut im Exsiccator getrocknet, erweist sie sich nun nicht mehr fähig, Wasser abzugeben, auch nicht beim Erhitzen bis auf 120°. Hier folgen die Analysen derselben.

1. 0,3300 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,1560 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,3075 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,1445 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	1.	2.	$(C_8H_{13}O_4)_2Ba$	$(C_8H_{11}O_3)_2Ba$
Ba	27,79	27,63	28,36	30,64.

Das auf ebendieselbe Art durch Behandeln mit Aetzkalk gewonnene Calciumsalz, welches auch seinen physikalischen Eigenschaften nach völlig ähnlich dem Baryumsalze ist, gab bei der Analyse folgende Resultate.

1. 0,4215 Grm. trockner Substanz gaben 0,1425 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,1895 Grm. trockner Substanz gaben 0,0645 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	1.	2.	$(C_8H_{13}O_4)_2Ca$	$(C_8H_{11}O_3)_2Ca$
Ca	9,94	10,01	10,36	11,42.

Folglich lassen diese Resultate keinen Zweifel daran, dass wir es mit einem ungesättigten Lacton von der Formel: $C_8H_{12}O_3$ zu thun haben.

Doch entsteht noch eine andere Frage: stellt dieses ungesättigte Lacton (Monoxylacton) das Produkt der nicht vollständig hydratisirten Diallyloxalsäure dar, oder aber umgekehrt das Produkt ihrer Dehydratation? Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Portion des Lactons, welche nach ihrem Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff (55,68% C und 8,06% H) der Formel des gesättigten Lactons $C_8H_{14}O_4$ völlig nahe kommt, einer weiteren Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, natürlich unter Beobachtung der oben angegebenen Bedingungen.

Das aus dem Produkte dieser Reaction dargestellte Baryumsalz ergab folgende analytische Resultate:

1. 0,3345 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,1595 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,2815 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,1345 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden: 1.	2.	Vor der zweiten Hydratation wurde erhalten:
Ba	28,04	28,09	26,26 und 26,35

Berechnet für:

$(C_8H_{12}O_4)_2Ba$	$(C_8H_{15}O_5)_2Ba$
28,36	26,4.

Aus diesem Baryumsalze wurde durch Zerlegen mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether das Lacton in freiem Zustande ausgeschieden. Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

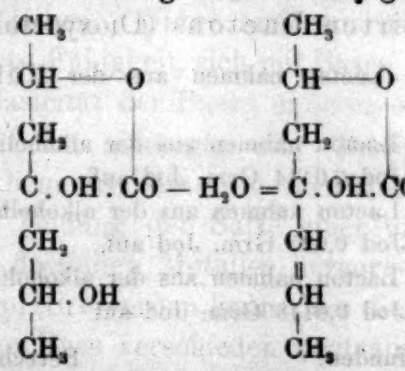
0,2550 Grm. Substanz gaben 0,5685 Grm. CO_2 u. 0,1770 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Vor der Behandl. mit Schwefelsäure zum zweiten Male wurde erhalten:
C	60,50	55,83
H	7,71	8,11

Berechnet für:

$C_8H_{12}O_3$	$C_8H_{14}O_4$
61,53	55,17
7,69	8,05

Alle diese Werthe sprechen zu Gunsten der Annahme, dass die einmal vollständig hydratisirte Diallyloxalsäure bei der weiteren Einwirkung von Schwefelsäure eine Dehydratation erleidet. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Ausscheidung von Wasser hier in einer anderen Ordnung sich vollzieht, als die Aufnahme desselben, nämlich unter Erhaltung beider Methylgruppen und Bildung einer Isoallylgruppe:



Um den Grad des Ungesättigtseins der gewonnenen Verbindung zu bestimmen, wurde die Titration sowohl nach der Hübl'schen Methode, als auch nach der verbesserten angewandt (vergl. S. 84).

Diese Methode, welche sowohl für unsere Substanzen als auch, des Vergleiches wegen, für die Diallyloxalsäure in Gestalt ihres Aethyläthers verwandt wurde, ergab keine besonders guten Resultate wegen der grossen Unbeständigkeit der sich hierbei bildenden Haloidprodukte, welche letzteren sogar bei gewöhnlicher Temperatur geneigt sind, das Haloid zu verlieren. Ungeachtet dessen, wenn man alle Data der mit allen den dargestellten Substanzen ausgeführten Untersuchungen neben einander stellt, kann man doch gewisse Schlussfolgerungen über den Grund des Ungesättigtseins einer jeden von ihnen ziehen.

A. Bestimmung des Grades des Ungesättigtseins des diallyloxalsauren Aethyläthers.

1. 0,2395 Grm. Substanz nahmen beim Titriren mit der Hübl'schen Solution 0,6218 Grm. Jod auf.

2. 0,2025 Grm. Substan nahmen beim Titriren mit der Hübl'schen Solution 0,5385 Grm. Jod auf.

3. 0,2165 Grm. Substanz nahmen beim Titriren mit einer alkoholischen Lösung von Bromquecksilber und Jod 0,5946 Grm. Jod auf.

	Gefunden:			Ber. für die Formel:
	1.	2.	3.	$C(C_3H_5J_2)_2OH \cdot COO(C_2H_5)$
J	259,62	265,93	274,64	276,09.

B. Bestimmung des Grades des Ungesättigtseins des aus Diallyloxalsäure gewonnenen vollständig hydratisirten Lactons (Dioxyoctolacton).

1. 0.2800 Grm. Lacton nahmen aus der Hübl'schen Solution 0,0246 Grm. Jod auf.

2. 0,1835 Grm. Lacton nahmen aus der alkoholischen Lösung von Bromquecksilber und Jod 0,0114 Grm. Jod auf.

3. 0,3690 Grm. Lacton nahmen aus der alkoholischen Lösung von Bromquecksilber und Jod 0,025 Grm. Jod auf.

4. 0,3980 Grm. Lacton nahmen aus der alkoholischen Lösung von Bromquecksilber und Jod 0,0148 Grm. Jod auf.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_4H_{14}O_4$:
J	8,78	6,21	6,77	3,72	0.

Anmerkung. Die Portionen 1, 2 und 3, 4 sind aus verschiedenen Darstellungen.

C. Bestimmung des Grades des Ungesättigtseins des Lactons von der Formel $C_8H_{12}O_3$ (Monooxyoctolacton).

1. 0,3200 Grm. Lacton nahmen aus der Hübl'schen Lösung 0,4344 Grm. Jod auf.

3. 0,3295 Grm. Lacton nahmen aus der alkoholischen Lösung von Bromquecksilber und Jod 0,47337 Grm. Jod auf.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	1.	2.	$C_8H_{12}O_3J_2$	$C(C_3H_5J_2)_2OH.COOH$
J	135,75	143,66	162,82	325,64.

Wie ersichtlich, stimmen alle diese Data verhältnissmässig befriedigend mit den Vorstellungen über die Structur der erhaltenen Verbindungen überein.

Ueber den Säurecharakter der Salze der schweren Metalle;

von

Br. Lachowicz.

An einer anderen Stelle[1]) habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Fr. Bandrowski über die Verbindungen der Salze der schweren Metalle mit organischen Basen berichtet, indem wir besonders die verschiedene Verbindungsfähigkeit der ersteren hervorgehoben haben. Unter anderem haben wir behauptet, dass die erwähnte Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, einerseits von der Basicität der Basen andererseits von dem Säurecharakter der Salze abhängig ist. Bezüglich des letzteren haben wir nur bemerkt, dass die verschiedene Wärmetönung, welche bei der Bildung der Salze einer und derselben Säure oder eines und desselben Metalles hervorgerufen wird, nur in der Weise interpretirt werden kann, dass die chemische Energie einer Säure oder Base verschieden neutralisirt wird. Es kann demnach ein Salz von einem basischen oder sauren Charakter entstehen, je nach der Grösse der chemischen Energie der in die Verbindung eintretenden Theile. Inwiefern wir zur vor-

[1]) Monatsh. f. Ch. 9, 510.

stehenden Behauptung berechtigt waren, erlaube ich mir mit Thatsachen zu begründen.

Weitere Untersuchungen über die Verbindungsfähigkeit der Metallsalze mit organischen Basen haben mehrere interessante Thatsachen ergeben, die sich vorzugsweise zur Trennung der Basen von einander verwerthen lassen. Es hat sich auch gezeigt, dass die Salze der schweren Metalle in eine Reihe mit steigender oder abnehmender Verbindungsfähigkeit geordnet werden können, und namentlich offenbart sich diese in der Weise, dass die Basen, je stärker sie sind, mit desto mehreren Salzen Verbindungen bilden, und umgekehrt mit abnehmender Basicität auch die Anzahl der in die Verbindung tretenden Salze geringer wird. Salze, die sich mit schwächeren Basen vereinigen, verbinden sich auch mit stärkeren, nicht aber umgekehrt. Werden nun die Basen nach ihrer Basicität geordnet, so ergiebt sich die erwähnte Reihe der Salze von selbst. Die folgende Tabelle enthält einerseits die Salze, die bis jetzt in dieser Richtung untersucht waren, nach ihrer Verbindungsfähigkeit geordnet, andererseits die Basen, mit welchen sie sich unter denselben Bedingungen verbinden. Die Basen, welche sich mit den angegebenen Salzen verbinden, sind mit dem Zeichen + bezeichnet.

	Amine der Fettreihe	Piperidin Pyridin Chinolin	Anilin	Toluidine	Methyl-Anilin	Dimethyl-Anilin	β-Naphthylamin	α-Naphthylamin	Diphenylamin
$Zn(NO_3)_2$	+	+							
$ZnSO_4$	+	+	+						
$ZnCl_2$	+	+	+	+					
$Pb(NO_3)_2$ $Cu(NO_3)_2$	+	+	+	+	schwer	schwer			
$CuSO_4$	+	+	+	+	+		+		
$HgCl_2$	+	+	+	+	+	schwer	+		
$CuCl_2$	+	+	+	+	+	schwer	+	schwer	
$AgNO_3$	+	+	+	+	+	+	+	+	

Die correspondirenden Basen und Salze, welche mit dem Zeichen + bezeichnet sind, geben in wässriger Lösung mit einander geschüttelt einen Niederschlag, der, wie in der früheren Abhandlung erwiesen wurde, von verschiedener Zusammensetzung sein kann. Die Unterschiede in dem Verhalten dieser Salze sind so gross, dass die Existenz einer solchen Reihe ganz erklärlich ist. Angesichts dieses Verhaltens der Salze wird es auch unzweifelhaft, dass die angeführte Reihe erweitert werden kann, wenn andere Salze der schweren Metalle auf ihre Verbindungsfähigkeit, bei genügender Anzahl der Basen, geprüft werden.

Es fragt sich nun, wie diese Verbindungen aufzufassen sind. Aehnliche Verbindungen mit Ammoniak, die sog. „Metallammoniaksalze," wurden früher als Ammoniumverbindungen aufgefasst, in denen Wasserstoff durch Metall und durch „Ammonium" vertreten war. Diese Auffassung wurde später durch Jörgensen[1]) widerlegt, indem derselbe auf die Existenz einer Verbindung mit Pyridin hingewiesen hatte. Jörgensen erklärt die Bildung der Metallammoniaksalze und der ihm damals bekannten Pyridinverbindungen durch das Hervortreten der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs, wodurch das Metall und der Rest des Salzes durch die beiden freien Werthigkeiten des Stickstoffs verknüpft werden. Angesichts des erwähnten verschiedenen Verhaltens der Salze gegenüber den organischen Basen kann die Erklärung Jörgensens nicht als genügend bezeichnet werden. Die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs erklärt vieles nicht und namentlich erklärt sie nicht, warum sich die Metallsalze nur mit gewissen Basen verbinden; warum bilden diejenigen, welche sich mit Methylanilin oder β-Naphtylamin verbinden, auch mit Anilin Verbindungen und warum nicht umgekehrt? Warum bilden Salze anderer Metalle, wie die der Calcium- oder Kalium-Gruppe, keine Verbindungen, während diese Fähigkeit nur den Salzen der schweren Metalle zukommt? Für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs wäre dies gleichgültig.

Zur Beantwortung dieser Fragen versuche ich vorerst, die erwähnte verschiedene Verbindungsfähigkeit der Salze mit der Wärmemenge, die bei der Bildung dieser Salze entwickelt wird,

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 478; 33, 491.

zu vergleichen. Ich stelle im Folgenden zuerst die Salze einer und derselben Säure, sodann Salze eines und desselben Metalls in derselben Reihenfolge zusammen, in welcher sie in der oben angegeben Tabelle geordnet vorkommen und füge die bei ihrer Bildung hervorgebrachte Wärmetönung hinzu. Die Zahlen sind aus Thomsen's „Thermochemischen Untersuchungen" entnommen. Die drei ersten Chloride mussten aus den unten angeführten Gründen im wasserfreien Zustande verglichen werden.

$(Zn, Cl_2) = 97{,}210^c$	$(Zn, O, N_2O_5Ag) = 102{,}510^c$	$(Zn, O, SO_3Ag) = 106{,}090^c$
$(Hg, Cl_2) = 63{,}160^c$	$(Pb, O, N_2O_5Ag) = 68{,}070^c$	$(Cu, O, SO_3Ag) = 55{,}960^c$
$(Cu, Cl_2) = 51{,}630^c$	$(Cu, O, N_2O_5Ag) = 52{,}410^c$	
	$(Ag_2, O, N_2O_5Ag = 16{,}780^c$	

$(Zn, O, N_2O_5Ag) = 102{,}510^c$	$(Cu, O, N_2O_5Ag) = 52{,}410^c$
$(Zn, O, SO_3Ag) = 106{,}090^c$	$(Cu, O, SO_3Ag) = 55{,}960^c$
$(Zn, Cl_2, Ag) = 112{,}840^c$	$(Cu, Cl_2, Ag) = 62{,}710^c$

Werden nun diese Zahlen mit der Verbindungsfähigkeit der Salze verglichen, so zeigt es sich

für die Salze einer und derselben Säure:

je weniger Wärme sie bei der Bildung entbinden, desto grösser ist ihre Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden;

für die Salze eines und desselben Metalls:

je mehr Wärme sie bei der Bildung entbinden, desto grösser ist ihre Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden.

Die Unterschiede in den Wärmetönungen sind so gross, dass eine Zufälligkeit dieser Regelmässigkeit ausgeschlossen ist, und es kann nach diesen Zahlen auf Grund der eben angeführten Regel dieselbe Reihe der Salze aufgestellt werden.

Es fragt sich nun weiter, in welchem Zusammenhang diese Zahlen mit der Verbindungsfähigkeit der Salze stehen. Seit der Zeit, als die Berzelius'schen Anschaunngen über die Bildung der Salze der Typen- und Substitutions-Theorie Platz machen mussten, wurden dnrch letztere die Wasserstoffsäuren als Typen aufgestellt; durch die successive Substitution der Wasserstoffatome durch Metalle entstanden drei Gattungen der Salze: saure, neutrale und basische. Dadurch aber, dass die Typentheorie die Berzelius'sche Auffassung der Säuren und Basen, die vieles für sich hatte, mit ihren Typen vereinigen

wollte, sind die Säuren als Typen derart von den Salzen getrennt worden, dass sie als gänzlich verschiedene Begriffe gedacht wurden. Daraus sind auch diese drei Gattungen der Salze entsprungen, obgleich diese Eintheilung keinen factischen Grund für sich aufweist und die Definition den Thatsachen widerspricht. Nach dieser Auffassung gehören alle hier angeführten und ihnen ähnliche Salze zu der Reihe der neutralen und ein solcher Begriff wurde auch ursprünglich diesen Salzen beigelegt. Diese chemische Gleichwerthigkeit der erwähnten Salze steht mit der verschiedenen Wärmetönung bei ihrer Bildung im Widerspruch. Werden Wärmetönungen bei der Bildung der Salze einer und derselben Säure mit einander verglichen, so wird gewöhnlich aus der Wärmetönung auf die Basicität oder chemische Energie der Metalle geschlossen. Wenn nun überhaupt Wärme in Folge der gegenseitigen Neutralisation der chemischen Energie einerseits des Metalls, andererseits des säurebildenden Theils der Säure entbunden wird, so kann, wenn wir von verschiedener Basicität der Metalle ausgehen, die bestimmte chemische Energie[1]) dieses säurebildenden Theils nicht in demselben Maasse neutralisirt werden, und es kann nicht immer eine gleichwerthige, neutrale Verbindung entstehen. Je stärkere Energie nun eine Base besitzt, desto mehr wird von der Energie der Säure neutralisirt und desto mehr Wärme wird ausgeschieden. Je kleiner die Energie der Base ist, desto weniger kann sie von der Energie der Säure neutralisiren, desto mehr aber kann von der letzteren bleiben. Es muss somit diese bleibende Energie der ganzen Verbindung einen sauren Charakter ertheilen, welcher sich durch die Eigenschaften der Salze kundgiebt, sich aber durch die Werthigkeiten nicht vertreten lässt. Wird dagegen die Energie der Säure durch eine starke Base erschöpft, so kann die Basicität

[1]) Unter „Energie" verstehe ich die ganze einem Atom oder einer Atomgruppe innewohnende Kraft, welche neutralisirt werden kann, sei es, dass diese Kraft eine Art von Bewegung oder eine Beladung mit Electricität (Helmholtz) vorstellt. Da ich mir diese Energie als eine Kraft ohne Rücksicht auf das Bestreben nach Neutralisation vorstelle, so ist sie auch insofern von der Thomsen'schen „Avidität", besonders aber von der Berthelot'schen „Affinität" oder Sättigungscapacität verschieden; sie ist von der Wärmetönung gänzlich unabhängig.

des Metalls vorwiegen und der ganzen Verbindung einen basischen Charakter ertheilen. Werden z. B. die oben angeführten Chloride mit anderen verglichen,

$(K_2, Cl_2) = 211{,}220^c$
$(Ca, Cl_2) = 169{,}820^c$
$(Zn, Cl_2) = 97{,}210^c$
$(Hg, Cl_2) = 63{,}160^c$
$(Cu, Cl_2) = 51{,}630^c$,

so sieht man, wie mit der steigenden Basicität des Metalls die Wärmetönung wächst. Bedeutet x die Energie der Cl_2, so wird $(x - Zn, Cl_2)$ die noch nicht erschöpfte Energie der Cl_2 im $ZnCl_2$ vorstellen. Diese dem Chlor innewohnende Energie konnte im Zinkchlorid nicht völlig neutralisirt worden sein, da sie mit einem Metall von stärkerer Basicität neutralisirt, wie z. B. mit Ca, $169{,}820^c$ ausscheidet und die Neutralisation durch K sogar $211{,}220^c$ beträgt. Kupferchlorid scheidet nur $51{,}630^c$ aus; die Verbindung muss demnach mehr sauer sein, als alle ihm vorangehende. Dasselbe wiederholt sich bei Salzen anderer Säuren. Anders verhält es sich bei den Salzen eines und desselben Metalls. Inwiefern diese, aus dem Vorhergehenden, als saure angenommenen werden, insofern wird es von der Grösse der Energie der Säure abhängen, welche Verbindung mehr sauer sein soll. Je stärker die Säure, desto mehr wird von ihrer Energie bleiben, desto mehr wird die Verbindung sauer sein. Voraussichtlich können keine grossen Unterschiede in den Wärmetönungen erwartet werden, immerhin kann jedoch behauptet werden, dass, da die gegenseitige Neutralisation in einem bestimmten Verhältniss zu der Grösse der beiderseitigen Energieen vor sich gehen muss, auch die Wärmetönungen mit der Stärke der Säuren wachsen werden.

Ich enthalte mich, eine weiter gehende Anschauung über die Art und Weise, auf welche die gegenseitige Aufhebung der Energieen sich vollzieht, auszusprechen, ebenso versuche ich nicht, die Grenze zu bestimmen, bei welcher die beiderseitigen Energieen sich gänzlich aufheben; es handelt sich mir nur um den Nachweis, dass solche neutrale Salze existiren müssen, und dass sich um diese andere Salze mit steigendem basischen und sauren Charakter gruppiren.

Diese Anschauung über die Salze nöthigt nicht zur An-

nahme der Präexistenz bestimmter elektro-negativer und positiver Theile in den Salzen, da es hier nur auf die Resultante der Energie aller in die Verbindung eintretenden Atome ankommt: jedenfalls aber birgt schon in sich die Substitutionstheorie Begriffe von Theilen des Salzes, die durch ihr chemisch und physikalisch gänzlich verschiedenes Verhalten bedingt werden. Diese Resultante der Energie liefert ebenfalls drei Reihen von Salzen, deren Eintheilung aber mit ihrem Verhalten zusammenstimmt und namentlich verhalten sich die sauren Salze den organischen Basen gegenüber wie Säuren, deren eine ganze Reihe von verschiedener Stärke existiren kann. Die verschiedene Verbindungsfähigkeit ist die Folge ihres verschieden sauren Charakters, mit welchem sie in innigem Zusammenhange steht. Die Verbindungsfähigkeit hört auf in den Salzen, welche einen mehr neutralen oder basischen Charakter besitzen, d. i. bei Metallen mit stark basischen Eigenschaften.

Die anorganischen sogenannten „basischen Salze" und die Metallammoniaksalze erkläre ich als analog den Verbindungen mit organischen Basen gebildet und diese analog den Verbindungen der Basen mit Wasserstoffsäuren. Zu derselben Kategorie der Verbindungen gehören somit Körper, wie z. B.:

$ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$
$HgCl_2 . 3HgO$
$ZnSO_4 . 4NH_3 + 4H_2O$
$CuSO_4 . 3CuO + 3H_2O$ (Brochantit)
$ZnCl_2 . 2(C_6H_5NH_2) + 2H_2O$
$H_2SO_4 . C_6H_5NH_2$
$HgCl_2 . C_5H_5N$.[1])

Die Salzsäure entwickelt bei ihrer Bildung nach Thomsen:

$$(H_2, Cl_2) = 44{,}002^c,$$

stellt somit eine Verbindung von mehr saurem Charakter, als alle oben angeführten Chloride vor, verbindet sich demgemäss auch mit solchen Basen, mit welchen andere Chloride keine Verbindung eingehen, wie z. B. mit Diphenylamin.

Von dem Säurecharakter der Salze der schweren Metalle hängen alle anderen Eigenschaften ab. Die gewissen physiologischen Eigenschaften der Metallsalze stehen, glaube ich, im innigen Zusammenhange mit der erwähnten Reihe der Salze.

[1]) Ber. 21, 1578.

Von den mehr bekannten können die Salze: $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $AgNO_3$ angeführt werden. Die physiologische Wirkung derselben wächst mit ihrer sauren Energie und es kann mit Bestimmtheit vorausgesetzt werden, dass die Wirkung aller anderen Salze umgekehrt proportional zu deren Bildungswärme sein wird. Diese Wirkung kann demnach nicht dem Metall zugeschrieben werden, wohl aber der gebliebenen Energie der Säure.

Bezüglich des Vergleiches der Verbindungsfähigkeit der Salze mit ihrer Bildungswärme, muss der Umstand berücksichtigt werden, dass manche Verbindungen der Salze mit organischen Basen Krystallwasser enthalten; es wird somit das Salz mit x Molekülen Wasser der Lösung entzogen. Um also einen richtigen Ausdruck in Calorien für die Verbindungsfähigkeit mit einer gegebenen Base zu erhalten, muss die Bildungswärme des Salzes sammt dessen Bindungswärme der x Moleküle Wasser genommen werden. Diese Werthe wurden nicht ermittelt und konnten aus diesem Grunde nicht verglichen werden. Wegen dieser x Moleküle Wasser welche in der sich bildenden Verbindung mit organischer Base enthalten sein können und wegen des verschiedenen Krystallwassergehaltes der Salze in der Lösung kann es vorkommen, dass ein Salz im wasserfreien Zustande mit stark saurem Charakter, in der Lösung weniger sauer erscheint. Diese Verminderung der sauren Energie in der Lösung konnte beim Vergleich des $CuCl_2$ und $HgCl_2$ beobachtet werden und namentlich betragen ihre Bildungswärmen:

$(Hg, Cl_2) = 63{,}160^c$ $\quad (Cu, Cl_2, Ag) = 62{,}710^c$
$(Cu, Cl_2) = 51{,}630^c$ $\quad (Hg, Cl_2, Ag) = 59{,}860^c$.

Da nun ferner die Werthe für die Bildungswärme der Salze im wasserfreien Zustande sich mehr der Wärmetönung bei der Bildung der Salze mit x Molekülen Wasser nähern, als die Werthe für die Bildungswärme in wässriger Lösung, so wurden die Chloride im wasserfreien Zustande mit einander verglichen. Die Bildungswärmen anderer Salze konnten für Lösungen ohne Einfluss auf den Zweck zusammengestellt werden.

Lemberg, im Juli 1888.

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

V. Abhandlung.

Ueber die Constitution der fetten Diazo- und Azokörper und über die Bildung des Diamids und seiner Derivate;

von

Th. Curtius.

1. Die Constitution der Diazofettsäuren.

Seit Piria (1848)[1]) aus Asparagin Aepfelsäure und Strecker[2]) aus Glycocoll Glycolsäure, aus Hippursäure Benzoylglycolsäure[3]) dargestellt haben, sind Amidoverbindungen der Fettreihe, namentlich nach der Entdeckung der aromatischen Diazoverbindungen durch Griess[4]) (1860) häufig genug der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen worden. Hatte man doch lange bevor letzterer Forscher die uns heute so geläufig gewordenen Diazoverbindungen der aromatischen Reihe darzustellen gelehrt hat, schon wiederholt die Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidokörper studirt, ohne zu stickstoffreicheren Verbindungen zu gelangen. So hatte Hunt[5]) 1848 schon gefunden, dass Anilin durch den Einfluss dieser Säure unter Stickstoffentwicklung Phenol bildet, und Gerland[6]) 1853 aus Amidobenzoësäure in entsprechender Weise Oxybenzoësäure dargestellt etc. Man hatte hier eben immer unter Bedingungen gearbeitet, welche nur das eigentliche Endprodukt des Processes — in den gegebenen Fällen Phenol und Oxybenzoësäure — zu gewinnen gestatteten und übersah die vorhergehende Bildung von Diazoverbindungen.

[1]) Piria: Ann. Chem. 68, 348.
[2]) Strecker: das. 80, 34.
[3]) Strecker: das. 68, 54.
[4]) Griess: das. 113, 205.
[5]) Hunt: das. 76, 285; JB. 1849, 390.
[6]) Gerland: das. 86, 147.

Aber so sehr man sich auch in der Folge bemühte, den Weg, welchen Griess bei der Diazotirung aromatischer Verbindungen eingeschlagen hatte, auf Körper der Fettreihe zu übertragen, gelang es nicht, die stickstoffreichen Zwischenprodukte zu fixiren, indem die Reaction stets weiter bis zur völligen Eliminirung des Stickstoffs verlief.

Auf anderem Wege gelang es allerdings Körper darzustellen, welchen eine ähnliche Constitution zugeschrieben werden musste, wie dem Diazo-, resp. Azobenzol.

Es sind dies das Diazoäthoxan $\begin{matrix} C_2H_5ON \\ \| \\ C_2H_5ON \end{matrix}$, welches Zorn[1]) durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrosylsilber erhielt, und das Kaliumsalz der Diazoäthansulfonsäure $\begin{matrix} C_2H_5N \\ \| \\ KSO_3N \end{matrix}$, welches E. Fischer[2]) durch Oxydation der Aethylhydrazosulfonsäure $C_2H_5NHNHSO_3H$ mit gelbem Quecksilberoxyd darstellte. Erwähnung finden mag hier ferner noch die Entdeckung der sogenannten gemischten Azoverbindungen durch V. Meyer[3]), welche eine Annäherung an eigentliche fette Azoverbindungen insofern zeigen, als in ihnen die Gruppe $(N = N)''$ einerseits allerdings mit einem Benzolkern, andererseits aber mit dem Kohlenstoffatom eines fetten Kohlenwasserstoffrestes verbunden ist.

Seit dem Frühjahr 1883 habe ich durch eine Reihe von Untersuchungen[4]) über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aether der fetten Amidosäuren den Nachweis geliefert, dass in den Fettsäuren zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome vertreten werden können und eine Klasse von Verbindungen erhalten, welche sich an die Diazoverbindungen der aromatischen Reihe anschliessen. Der Grund, weshalb diese Eigenschaft der fetten Säuren früher nicht beobachtet

---

[1]) Zorn: Ber. 11, 1630.

[2]) E. Fischer: Ann. Chem. 199, 300.

[3]) V. Meyer: Ber. 9, 385.

[4]) Curtius: das. 16, 754. Anm.; 16, 2230; 17, 953; 17, 959; 18, 1283; Curtius u. Koch: 18, 1294; Curtius: Diazoverbindungen der Fettreihe, Habilitationsschrift, München 1886; Curtius, dies. Journ. [2] 38, 394 u. f.; Curtius u. Koch: das. S. 472 u. f.

wurde, liegt wohl hauptsächlich darin, dass fette Diazoverbindungen in Form der freien Säuren selbst nicht existenzfähig sind, früher aber zum Studium dieser Reaction die freien Amidosäuren ausschliesslich herangezogen worden zu sein scheinen.

Das Resultat der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren lässt sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Durch die Einwirkung eines Nitrits auf das Chlorhydrat eines Amidofettsäureäthers bildet sich zunächst das salpetrigsaure Salz des betreffenden Aethers.[1]) Dieses geht spontan oder auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser[2]) in die Diazoverbindung des betreffenden Fettsäureäthers über:

$$NOOH.NH_2CH_2CO_2C_2H_5 = N_2CHCO_2C_2H_5 + 2H_2O.$$

Salpetrigsaurer Glycinäther — Diazoessigäther

Letztere sind sämmtlich durch ein mit einem und demselben Kohlenstoffatom verkettetes und unter sich doppelt gebundenes Stickstoffdoppelatom, also durch das zweiwerthige Radical $\left(C\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right)''$ charakterisirt und als ätherisirte Fettsäuren zu definiren, in welchen zwei Wasserstoffatome eines Methyls oder eines Methylens durch zwei Atome unter sich doppelt gebundenen Stickstoffs vertreten sind.

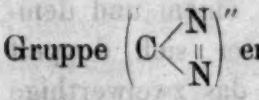
$CH_3CO_2C_2H_5$	$CHN = NCO_2C_2H_5$
Essigäther	Diazoessigäther
CH_2CONH_2	$CN = NCONH_2$
$\vert$	$\vert$
$CH_2CO_2C_2H_5$	$CH_2CO_2C_2H_5$
Succinaminsäureäther	Diazosuccinaminsäureäther

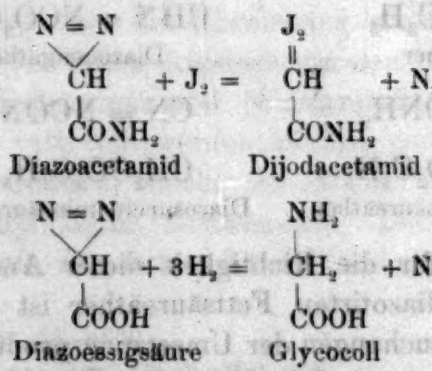
Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht über die Constitution der diazotirten Fettsäureäther ist durch die beschriebenen Untersuchungen der Umsetzungsprodukte dargelegt, welche diese Körper ergeben haben.[3]) Entscheidend ist einmal der quantitative Ersatz des Stickstoffs in diesen Verbin-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 398. [2]) Das. S. 400.
[3]) Das. S. 413—440; 477—487.

dungen durch Jod, dann aber vor allem ihre Zurückführung mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammoniak und die Amidosäure, aus welcher die betreffende Diazoverbindung hervorgegangen ist.

In Bezug auf die Constitution der Diazoessigsäure

konnte schon aus der Entstehung dieser Verbindung aus dem schön krystallisirten Nitrit des Amidoessigäthers[1]), welche durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser, wie die Ermittlung der empirischen Zusammensetzung und der Molekulargrösse[2]) der Diazoverbindung ergeben hat, erfolgt, mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass der erhaltene Körper Essigäther ist, in welchem 2 Atome Wasserstoff des Methyls durch 2 Atome Stickstoff vertreten sind, dass die Verbindung demnach die Gruppe  enthält. Endgültig bewiesen wurde diese Anschauung einmal dadurch, dass die beiden Stickstoffatome ausserordentlich leicht durch 2 Atome Jod ersetzt werden konnten, eine Reaction, durch welche die bekannten Dijodsubstitutionsprodukte der Essigsäure erhalten werden[3]), und weiter durch die Reduction von Diazoessigäther in Ammoniak und Glycocoll.[4])



Die Constitution der Diazobernsteinsäure konnte hingegen nicht a priori aus ihrer Bildung aus Asparaginsäure-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 399. [2]) Das. S. 406.
[3]) Das. 422, 433—436. [4]) Das. S. 440.

äther und salpetriger Säure gefolgert werden. Dass auch diese Diazoverbindung aus dem Nitrit durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser hervorgeht, ergiebt die analytisch festgestellte Zusammensetzung[1]) der Diazosuccinaminsäureäther $\begin{array}{l} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2 . R' \end{array}$ jener prächtig krystallisirenden Substanzen, welche durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther entstehen.[2]) Diese Wasserabspaltung konnte aber auf zwei verschiedenen Wegen im Sinne der nachstehenden Gleichungen erfolgt sein.

Entweder:

$$\begin{array}{l} NOOH . NH_2CHCOOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2COOH \end{array} = \begin{array}{l} N-CHCOOH \\ \| \quad\; | \\ N-CHCOOH \end{array} + 2H_2O.$$

salpetrigs. Asparaginsäure — Diazobernsteinsäure (symm.)

Oder:

$$\begin{array}{l} NOOH . NH_2CHCOOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2COOH \end{array} = \begin{array}{l} N \\ \| \quad > C . COOH \\ N \quad\; | \\ \qquad\quad CH_2COOH \end{array} + 2H_2O.$$

Diazobernsteinsäure (unsymm.)

Die auf beide Arten gebildeten Körper haben die Zusammensetzung der Diazobernsteinsäure und sind beide durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser, aber unter Heranziehung verschiedener Wasserstoffatome des Bernsteinsäurerestes aus dem Nitrit der Asparaginsäure hervorgegangen. In dem ersten Falle sind die beiden Stickstoffatome $(N = N)''$ an zwei verschiedene Kohlenstoffatome nach Art der aromatischen Azokörper gebunden, im zweiten Falle dagegen wie in der Diazoessigsäure mit demselben Kohlenstoffatom verkettet. Auch im Diazosuccinaminsäureäther konnten die beiden Stickstoffatome glatt durch Brom und Jod ersetzt werden[3]), aber mit den entsprechenden noch unbekannten, auf anderen Wegen zu erhaltenden Verbindungen bis jetzt nicht mit Sicherheit identificirt werden.

Dass der Diazobernsteinsäure aber in der That die unsymmetrische Constitution zukommt, wird durch die Reduction dieser Verbindung mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammo-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 476 u. 477. [2]) Das. S. 475.
[3]) Das. S. 484 u. 485.

niak und Asparaginsäure[1]) vollkommen sicher gestellt, da eine Diazobernsteinsäure von der zuerst angeführten, symmetrischen Constitution, in welcher die beiden Stickstoffatome an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, bei der Reduction entweder Diamidobernsteinsäure, oder höchstens, nach Sprengung der Bernsteinsäuremoleküle, 2 Mol. Glycin, aber kein Ammoniak hätte liefern müssen.

$$\begin{matrix} N{-}CHCOOH \\ \| \quad | \\ N{-}CHCOOH \end{matrix} + 3H_2 = \begin{matrix} CH_2NH_2COOH \\ \\ CH_2NH_2COOH \end{matrix}$$

symm. Diazobernsteinsäure — 2 Mol. Glycin

Einer Diazobernsteinsäure, welche bei der Reduction aber glatt in Ammoniak und Asparaginsäure übergeführt wird,

$$\begin{matrix} N = N \\ \diagdown\diagup \\ C.COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} + 3H_2 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CHCOOH + NH_3 \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

kommt zweifellos die unsymmetrische Constitution zu. Diazobernsteinsäure enthält demnach wie Diazoessigsäure die Stickstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden und ist also ebenfalls durch das Radical $\left(C\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right)''$ charakterisirt.

Da alle Amidosäureäther mit der grössten Leichtigkeit in Diazoverbindungeu übergehen[2]), so dürfen wir die an der Diazoessigsäure und Diazobernsteinsäure nachgewiesene Constitution mit der grössten Wahrscheinlichkeit auch auf diese Diazoverbindungen ganz allgemein übertragen und als Regel aufstellen, dass die Diazofettsäureäther sämmtlich die Gruppe $\left(C\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right)''$ enthalten.

Diazotirte Fettsäuren sind im freien Zustande nicht existenzfähig, indem dieselben, wenn man sie aus den Lösungen ihrer Salze abzuscheiden versucht, sich sofort unter Stickstoffentwicklung zersetzen.[3]) Eine freie Amidosäure lässt sich daher auch nicht in eine Diazosäure überführen, eine Thatsache, auf Grund welcher man bisher als allgemeine Regel aufgestellt hat,

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 485–487.
[2]) Das. S. 396 u. 397. [3]) Das. S. 409.

dass Verbindungen der Fettreihe mittelst salpetriger Säure sich überhaupt nicht in Diazoverbindungen überführen lassen. Beständig sind die Diazofettsäuren in Form ihrer Salze[1]), ihrer Aether[2]) und ihres Amids[3]), das heisst also nur dann, wenn die Wirkung des Hydroxylwasserstoffs der Säure abgestumpft worden ist. Bei zweibasischen Säuren ist der Austausch eines Hydroxyls gegen Aethoxyl noch nicht genügend, um der Diazoverbindung Beständigkeit zu verleihen. Der Asparaginsäuremonäthyläther liefert z. B. keine Diazoverbindung, wohl aber der Diäthyläther. Ist eines der beiden Aethoxyle des Aethers einer zweibasischen Säure durch Amid ersetzt, wie dies z. B. im Succinaminsäureäther der Fall ist, so wird die Beständigkeit der Diazoverbindung dadurch noch erhöht. Die Diazosuccinaminsäureäther sind die einzigen, bis jetzt dargestellten freien Diazoverbindungen, welche durch Kochen mit Wasser keine Veränderung erleiden.[4]) Es lässt sich demnach als Regel aufstellen, dass Diazoverbindungen von Fettsäuren nur dann beständig sind, wenn sie kein freies Carboxyl mehr enthalten. Bei den Tri-Azoverbindungen sind dagegen auch die freien Säuren beständiger Natur.

Allerdings scheinen nicht alle aus fetten Amidosäureäthern mittelst salpetriger Säure entstehenden Diazoverbindungen die gleiche Beständigkeit zu besitzen, wie die genau untersuchten Aether der Diazoessigsäure oder Diazosuccinaminsäure. α-Diazopropionsäureäther erleidet jedenfalls sehr schnell eine eigenthümliche Umwandlung, welche auf Oxydationserscheinungen zurückzuführen ist.[5]) Die übrigen diazotirten Fettsäuren sind noch kaum untersucht. Die Diazoverbindungen, welche aus Leucin oder Tyrosin entstehen, scheinen sich bezüglich ihrer Beständigkeit wieder der Diazoessigsäure ähnlich zu verhalten.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind von den Diazoverbindungen der Fettsäuren dadurch in ihrer Constitution gänzlich verschieden, dass sie niemals zwei mit demselben Kohlenstoffatom verbundene Stickstoffatome enthalten können. Die letzteren Verbindungen sind daher als Repräsentanten einer neuen Klasse von organischen Verbindungen zu be-

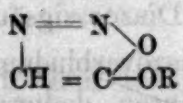
---

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 408—411. [2]) Das. S. 405.
[3]) Das. S. 411 u. 475. [4]) Das. S. 476. [5]) Das. S. 487.

trachten. Die Bezeichnung als Diazoverbindungen ist aber trotzdem auf diese Körper übertragen worden, da sie mit jenen die charakteristische Eigenschaft theilen, durch Abspaltung ihres Stickstoffs in Gasform zahlreiche Umsetzungsprodukte zu liefern. In Bezug auf das chemische Verhalten bestehen, wie sich aus den beschriebenen Untersuchungen ergiebt, zwischen diesen Körpern und den aromatischen Diazoverbindungen in mancher Hinsicht analoge Beziehungen, andererseits aber viele sehr charakteristische Unterschiede, wie solches bei der constitutionellen Verschiedenheit der beiden Körperklassen nicht anders zu erwarten ist. Streng genommen müsste man die diazotirten Fettsäuren als „innere Azoverbindungen" bezeichnen.

Als wesentliche Unterschiede, welche zwischen aromatischen Diazoverbindungen und diesen „inneren Azoverbindungen" bestehen, sind zu nennen: die Unfähigkeit, Diazoamidokörper zu bilden und namentlich das consequent zu beobachtende Bestreben, wenn irgend möglich, an Stelle der beiden austretenden Stickstoffatome zwei einwerthige Atome oder Radicale zu substituiren[1]), ein Bestreben, welches in der Möglichkeit, den Stickstoff der fetten Diazoverbindungen mit Jod in kalter ätherischer oder alkoholischer Lösung zu titriren[2]), seinen vollkommensten Ausdruck findet. Letztere Eigenthümlichkeit namentlich findet nur dann genügende Erklärung, wenn man annimmt, dass die beiden Atome der Gruppe $(N=N)''$ in völlig gleichwerthiger Beziehung zu einem Kohlenstoffatom stehen, oder, was dasselbe heisst, zwei Affinitäten desselben Kohlenstoffatoms befriedigen.

Drückt man dagegen die Constitution des Diazoessigäthers durch eine zweite mögliche Formel:



aus[3]), in welcher das Stickstoffdoppelatom nur einseitig an Kohlenstoff gebunden erscheint, so findet gerade die ausserordentliche Reactionsfähigkeit des Körpers in dem oben angegebenen Sinne keine ungezwungene Erklärung mehr, während

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 413. [2]) Das. S. 422.

[3]) Herr Dr. W. Roser in Marburg hat diese Formel aufgestellt (gütige Privatmittheilung).

in dieser Formel eine Analogie zwischen fetten und aromatischen Diazoverbindungen schärfer zum Ausdruck kommt.

Eine erst in der letzten Zeit entdeckte Eigenschaft ist den fetten Diazoverbindungen ganz besonders eigenthümlich, die Fähigkeit sich mit Körpern direct zu vereinigen, welche mehrfache Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen besitzen.[1]) Acetylendicarbonsäureäther und Diazoessigäther, in der Kälte zusammengebracht, vereinigen sich nach wenig Augenblicken unter Entzündung und Explosion.[2])

In den fetten Diazoverbindungen ist die Vereinigung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff eine viel innigere, als in den aromatischen Diazokörpern. Man kann wohl mit Recht annehmen, dass die Diazoverbindungen der Fettsäuren diesem Umstande ihre relativ grosse Beständigkeit verdanken.

Wir kennen das Azobenzol, welches die Gruppe $(N_2)''$ in Vereinigung mit zwei verschiedenen Benzolkernen enthält, als ausserordentlich beständigen Körper. Sind zwei Stickstoffatome wie im Diazoessigäther mit ein und demselben Kohlenstoffatom verbunden, so zeigt sich, dass diese Verbindung ebenfalls recht grosse Beständigkeit besitzt; sie lässt sich wie Azobenzol unzersetzt destilliren.[3])

Diejenigen Diazoverbindungen der Fettreihe, in welchen die zweiwerthige Gruppe $(N=N)''$ gar nicht, oder nur einseitig mit Kohlenstoff verbunden ist, zeigen daher auch ganz andere Beständigkeitsverhältnisse beim Erhitzen. Hierher gehört das diazoäthansulfonsaure Kalium E. Fischer's und das Diazoäthoxan von Zorn[4]), jene beiden schon seit einiger Zeit bekannten Verbindungen der Fettreihe, welche zwei unter sich doppelt gebundene Stickstoffatome enthalten. Diese Diazoverbindungen besitzen eine ganz andere Constitution wie die mittelst salpetriger Säure aus fetten Amidokörpern hergestellten Substanzen. Das diazoäthansulfonsaure Kalium $C_2H_5N=NSO_3K$ entspricht in seiner Zusammensetzung dem schwefelsauren Diazobenzol; in ihm ist die Gruppe $(N=N)''$ nur einseitig mit Kohlenstoff verbunden. Das Salz zersetzt

---

[1]) Ber. 21, 2637 ff.
[2]) E. Buchner (Privatmittheilung).
[3]) Dies. Journ. [2] 38, 406. [4]) A. a. O.

sich beim Erhitzen unter lebhafter Verpuffung. In dem Diazoäthoxan $C_2H_5O—N=N—OC_2H_5$ sind beide Stickstoffatome nicht mehr mit Kohlenstoff, sondern mit Sauerstoff vereinigt, und in der That explodirt dieser Körper durch Erwärmen, Schlag oder Erschütterung mit äusserster Heftigkeit.

2. Die Constitution der Tri-Azoverbindungen und die Entstehung des Hydrazins aus denselben.

Durch die Einwirkung von concentrirtem wässrigem Alkali oder Ammoniak bei 100° auf Diazoessigäther entsteht das Kalisalz[1]), resp. das Amid[2]) einer Säure, welche die dreifache Molekulargrösse[3]) der in freiem Zustande nicht existenzfähigen[4]) Diazoessigsäure CHN_2COOH besitzt. Diese Verbindung ist Tri-Azoessigsäure genannt worden. Die gänzliche Verschiedenheit beider Säuren, der Diazoessigsäure und der Tri-Azoessigsäure, wird am besten an ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren illustrirt. Diazoessigsäure zerfällt nach der Gleichung:

$$CHN_2COOH + H_2O = N_2 + CH_2(OH)COOH$$

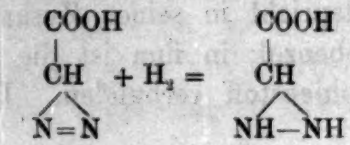
in Stickstoff und Glykolsäure.[5])

Tri-Azoessigsäure dagegen nach der Gleichung:

$$(CHN_2COOH)_3 + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3CO_2 + 3HCOOH$$

in Ameisensäure, Kohlensäure und Hydrazin.[6])

Durch die Einwirkung von concentrirtem Aetzkali auf Diazoessigäther werden dem Molekül der Diazoessigsäure keine neuen Elemente zugeführt. Nachdem sich nämlich herausgestellt hatte, dass durch Einwirkung von Säuren auf die neue Verbindung Hydrazin entstand, hätte man erwarten dürfen, dass das Aetzkali einen Theil des Diazoessigäthers unter Wasserstoffbildung zerstörte, und dass dieser Wasserstoff sich an den Stickstoff der Diazogruppe (N_2) anlagere, dadurch der Bildung des Hydrazins etwa im Sinne der Gleichung:



---

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 531. [2]) Das. S. 543. [3]) Das. S. 541.
[4]) Das. S. 409. [5]) Das. S. 423. [6]) Das. **39**, 27.

entgegenkommend; dies ist aber nicht der Fall. Analysirt man die Salze der neuen Säure (die Säure selbst enthält Krystallwasser), so ergiebt sich, dass die Zusammensetzung des Kali-, Natron- oder Silbersalzes[1]) genau der einfachsten Formel CHN_2COOR entspricht. Es ist also kein Wasserstoff angelagert worden. Ebenso ergiebt die Analyse der Säure entweder die einfachste Zusammensetzung $CHN_2COOH + H_2O$[2]) oder $3CHN_2COOH + 2H_2O$[3]), je nachdem man sie aus einer kaltgesättigten, concentrirten Natronsalzlösung in kleinen orangerothen, harten Krystallen ausfällt, oder aus kochendem Wasser in goldgelben Blättern umkrystallisirt. Das Krystallwasser kann man nicht gesondert bestimmen[4]), da die Substanz schon beim Erwärmen auf 60° allmählich neben Wasser Kohlensäure verliert.[5]) Krystallisirt man die Säure aus Alkohol um, so zeigt die Analyse der nun in feinen Nädelchen ausgeschiedenen Substanz, dass dieselbe ihr Molekül Krystallwasser noch enthält.[6]) Man würde annehmen, dass dieses Molekül Wasser Constitutionswasser und nicht Krystallwasser sei, wenn nicht die Analysen der sämmtlichen Salze, der Aether und des Amids der Tri-Azoessigsäure ergeben hätten, dass diese Derivate das Molekül Wasser nicht besitzen.

Das wichtigste Moment, um einen Einblick in die Constitution dieser Säure, welche sich also zunächst als mit Diazoessigsäure isomer erwiesen hatte, zu gewinnen, bildete die Bestimmung ihrer Molekulargrösse. Im Schmelzröhrchen sublimiren ihre Aether unzersetzt von einer Stelle zur andern.[7]) Aber zahlreiche Versuche, im Diphenylamin- oder Schwefelbade einen dieser Aether nach V. Meyer's Methode zu vergasen, endigten jedesmal unter völliger Zersetzung der Substanz. Die Körper im Vacuum nach Hofmann's Methode zu verflüchtigen, erschien bei ihrem erst gegen 300° liegenden Siedepunkte unthunlich. Aber nach Raoult's schönem Verfahren, dessen vielfach bezweifelte allgemeine Anwendbarkeit in der allerletzten Zeit durch zahlreiches Erproben von den verschiedensten Chemikern bestätigt worden ist, gelang es, durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung zu

---

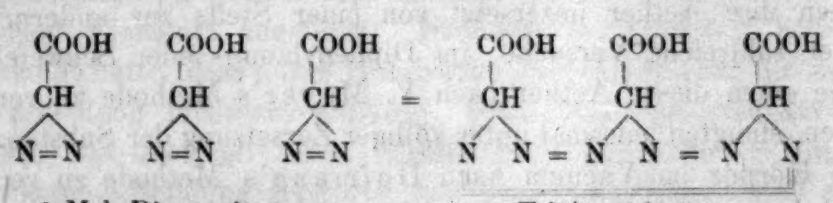
[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 537—539. [2]) Das. S. 535. [3]) Das. S. 536.
[4]) Das. S. 535. [5]) Das. S. 549. [6]) Das. 536. [7]) Das. S. 539.

finden, dass dem neuen Diazoessigäther, und somit auch der zugehörigen Säure, das dreifache Molekül zukommt.[1]) Hierdurch war die Zusammensetzung dieser Säure, der Formel $(CHN_2COOH)_3$ entsprechend, als Tricarbonsäure

$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH,\\COOH\end{cases}$$

welche mit 3 und 2 Molekülen Wasser krystallisirt, festgestellt.

In welcher Weise können sich die 3 Moleküle Diazoessigsäure zu dieser Tricarbonsäure vereinigen? Eine derartige Vereinigung kann ohne Austritt oder Eintritt von Wasserstoff, welch letzteres beides die Analyse verneint, einzig und allein unter Annahme einer Verschiebung des Stickstoffs der Diazogruppen gedeutet werden. Die Diazogruppe $(N_2)''$ löst sich mit einer der beiden Affinitäten, mit welchen sie an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet ist, von letzterem los und verbindet sich mit dem Methankohlenstoffatom eines zweiten Moleküls Diazoessigsäure, an welchem der Stickstoff dieselbe Lockerung einer Affinität bereits erfahren hat. Da die neue Verbindung aus drei Molekülen der ursprünglichen Substanz besteht, so findet diese Verschiebung mit dem dritten Molekül Diazoessigsäure ihren Abschluss dadurch, dass sich die Stickstoffgruppe des dritten Moleküls mit ihrer frei gewordenen Affinität mit dem Kohlenstoffatome des ersten Moleküls Diazoessigsäure vereinigt. Diesen Vorgang veranschaulicht folgendes Schema:

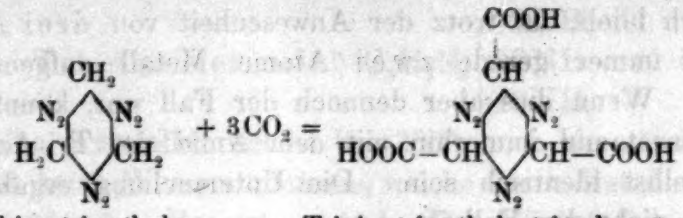


3 Mol. Diazoessigsäure = Tri-Azoessigsäure.

Die Tri-Azoessigsäure bildet also unter Zugrundelegung dieser Hypothese die Tricarbonsäure eines neungliedrigen Ringes, gebildet aus drei Methylengruppen und drei Stickstoffdoppelatomen, welchen man als Triazotrimethylen bezeichnen kann.

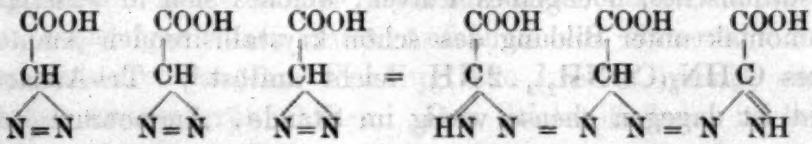
---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 541.



Triazotrimethylen — Tri-Azotrimethylentricarbonsäure (= Tri-Azoessigsäure)

Man kann sich auch vorstellen, dass sich 3 Moleküle Diazoessigsäure unter Bildung der Tricarbonsäure einer offenen neungliedrigen Kette von derselben empirischen Zusammensetzung vereinigen, wenn man gleichzeitig die Verschiebung zweier Wasserstoffatome vom Kohlenstoff zum Stickstoff annimmt.



3 Mol. Diazoessigsäure — Tri-Azimidoessigsäure.

Das Amid dieser Säure, welche man als Tri-Azimidoessigsäure bezeichnen kann, entsteht in der That, wenn man conc. wässriger Ammoniak auf Diazoessigäther bei strenger Winterkälte einwirken lässt.[1])

Tri-Azimidoacetamid (Pseudo-Diazoacetamid)

$$C_3H(NH)_2N_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\\CONH_2\end{cases}$$

hat die dreifache Molekulargrösse des normalen Diazoacetamids CHN_2CONH_2.

Dasselbe besitzt den Charakter einer starken Säure, indem es 2 Wasserstoffatome enthält, welche durch Schwermetalle, wie auch durch Ammonium unter Bildung von wohl charakterisirten Salzen vertreten werden können. Da der Körper aber keine freien Carboxyle mehr enthält, so sind es höchst wahrscheinlich die Wasserstoffatome zweier Amidogruppen, welche durch Metalle substituirt werden. Indessen musste es immerhin denkbar erscheinen, dass eine derartige Substitution auch in Amidogruppen erfolgen könne, obwohl dies höchst unwahr-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 544.

scheinlich blieb, da trotz der Anwesenheit von drei Amidogruppen immer gerade zwei Atome Metall aufgenommen wurden. Wenn dies aber dennoch der Fall war, konnte Tri-Azimidoacetamid immerhin mit dem Amid der Tri-Azoessigsäure selbst identisch sein. Die Untersuchung ergab, dass letzteres nicht der Fall ist.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Tri-Azoessigäther und durch directes Erhitzen von gewöhnlichem Diazoessigäther mit Ammoniak wurde das Amid der Tri-Azoessigsäure dargestellt.[1]) Die nach beiden Methoden erhaltenen Körper waren identisch, sie gaben durch Verseifen mit Alkali und Ansäuren Tri-Azoessigsäure, aber die Substanz war total verschieden von Tri-Azimidoacetamid. Tri-Azimidoacetamid bildet ein mikrokrystallinisches, hochgelbes Pulver, welches sich in wässrigem Ammoniak unter Bildung des schön krystallisirenden Ammonsalzes $C_3HN_6(CONH_2)_3 . 2NH_4$ leicht auflöst.[2]) Tri-Azoacetamid ist dagegen ebenso wenig im Stande, Ammonium oder Silber aufzunehmen, wie die zugehörige Säure selbst oder deren Salze. Selbst wenn man tri-azoessigsaures Ammon im zugeschmolzenen Rohr mit Ammoniak auf 100° erhitzt, krystallisirt das unveränderte Salz wieder aus.

Es deriviren also von der Diazoessigsäure drei iso-, resp. polymere Amide.

1. Diazoacetamid[3]) CHN_2CONH_2, grosse, gelbe Prismen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzpunkt 112°. Giebt mit verdünnten Säuren Glycolamid, mit Jod Dijodacetamid und Stickstoff.[4])

2. Tri-Azimidoacetamid (Pseudo-Diazoacetamid)[5]) $C_3HN_4(NH)_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\\CONH_2\end{cases}$ hochgelbes, schwer lösliches Krystallpulver, verpufft bei 132°, enthält zwei Wasserstoffatome, welche durch Metall vertreten werden können und besitzt dadurch den Charakter einer starken Säure. Der Stickstoff kann nicht durch Jod ersetzt werden. Bildet mit verdünnten Säuren Hydrazin.[6]) Giebt mit salpetriger Säure Carminfärbung.

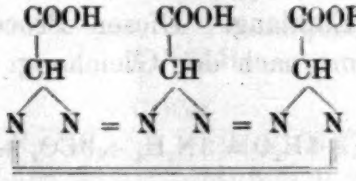
---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 543. [2]) Das. S. 547. [3]) Das. S. 411.
[4]) Das. S. 433. [5]) Das. S. 544. [6]) Das. S. 546.

3. Tri-Azoacetamid[1]) $C_3H_3N_6\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\\CONH_2\end{cases}$ blättrige, mattgelbe Krystalle, welche bei 300° noch unverändert sind. Enthält keine Wasserstoffatome, welche durch Metall vertreten werden können. Reagirt neutral. Der Stickstoff kann nicht durch Jod vertreten werden. Bildet mit verdünnten Säuren Hydrazin, giebt mit salpetriger Säure Carminfärbung. Tri-Azoacetamid und Tri-Azimidoacetamid sind also isomer, beide sind polymer mit Diazoacetamid.

Tri-Azoacetamid und Tri-Azimidoacetamid besitzen, trotzdem, dass das eine ein neutraler, indifferenter Körper, das andere eine starke Säure ist, doch einen gewissen einheitlichen Charakter. Beide können Hydrazin bilden, beide färben sich mit salpetriger Säure unter Aufnahme von Sauerstoff roth[2]) und reduciren langsam Fehling'sche Lösung, welche sie zunächst smaragdgrün färben. Der Stickstoff kann in beiden nicht mehr durch Jod ersetzt werden.

Nach der für die Tri-Azoessigsäure postulirten Constitutionsformel:



befinden sich innnerhalb des Moleküls dieser Säure 3 Gruppen $(N_2)''$ nicht mehr mit je einem, sondern mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden. Dass in der That noch doppelt gebundener Stickstoff vorliegt, geht aus den stark färbenden Eigenschaften dieser Säure und ihrer Derivate hervor. Dieselben besitzen tief goldgelbe[3]) bis morgenrothe[4]) Farbe; die aus Tri-Azoessigsäure mittelst salpetriger Säure erhaltene Tri-Azoxyessigsäure[5]) ist sogar herrlich carminroth mit einem Stich ins Blaue gefärbt. Wir haben also in einem Körper obiger Constitution eine fette Azoverbindung im Sinne der aromatischen Azokörper vor uns. Das Stickstoffdoppelatom ist mit

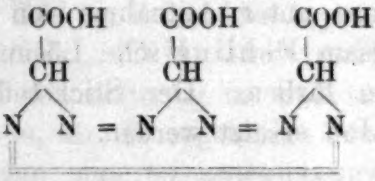
[1]) Dies. Journ. [2] 38, 542. [2]) Das. S. 557. [3]) Das. S. 535.
[4]) Das. S. 540. [5]) Das. S. 557.

verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet. Und wirklich vermag der Stickstoff der Tri-Azoessigsäure ebenso wenig wie die doppelt gebundene Stickstoffgruppe des Azobenzols mehr in Gasform auszutreten, während Diazoessigsäure ihren Stickstoff unter dem Einfluss der verschiedensten Reagentien als solchen ausgiebt. Entweder tritt derselbe quantitativ als Hydrazin aus[1])

$$\begin{pmatrix} N \\ \| \\ N \end{pmatrix}'' + H_4 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}, \quad \text{(Einwirkung von Säuren)}$$

oder das Molekül der Säure wird unter Bildung eines Körpers CN_2H_2, eines iso- oder polymeren des Cyanamids in der Weise verändert, dass Stickstoff mit Kohlenstoff verbunden bleibt.[2]) (Einwirkung von Alkalien)

Mit der Formel:



steht der Zerfall der Tri-Azoessigsäure durch Kochen mit Säuren oder Wasser in Hydrazin, Ameisensäure und Kohlensäure im vollsten Einklang. Dieser Process vollzieht sich unter Wasseraufnahme nach der Gleichung;

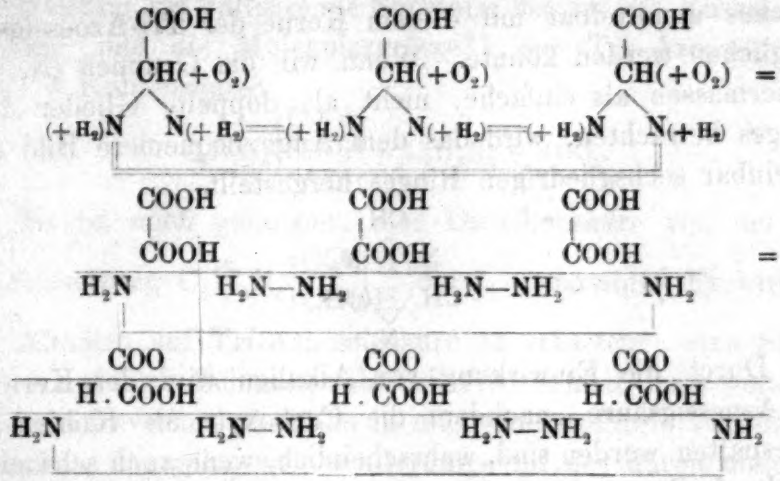
$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3CO_2 + 3HCOOH\ ^3).$$

Dem Zerfall in Ameisensäure und Kohlensäure geht die Bildung von Oxalsäure voraus.[4]) Je nach der Concentration der angewandten Mineralsäuren, erhält man mehr oder weniger von dieser letzteren Substanz, jedoch immerhin nur wenig im Verhältniss zu den auftretenden Spaltungsprodukten. Substituirt man jedoch das Carboxylwasserstoffatom der Tri-Azoessigsäure durch ein Alkyl, so zerfällt der so gewonnene Tri-Azoessigäther vollständig, nach der Gleichung:

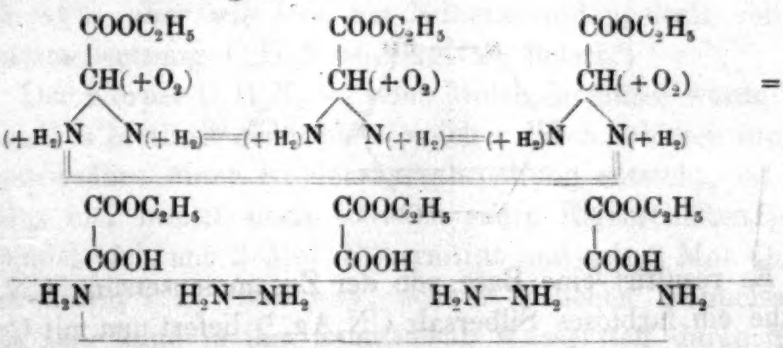
$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOH\end{matrix}$$

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 27. [2]) Das. **38**, 552 ff. [3]) Das. **39**, 33.
[4]) Das. S. 35.

in Oxalsäureäther und Hydrazin.[1]) Schematisch dargestellt würde sich der Vorgang der Hydrazinbildung, unter Zugrundelegung obiger Constitutionsformel für die TriAzoessigsäure, in folgender, übersichtlicher Weise vollziehen.

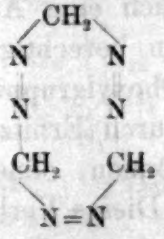


und für Tri-Azoessigäther:



Der Stickstoff der Tri-Azoessigsäure wird bei diesen Reactionen quantitativ in Form von Hydrazin ausgeschieden. Es tritt kein gasförmiger Stickstoff mehr aus.[2])

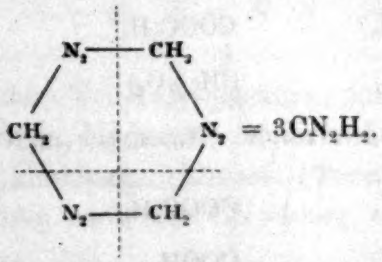
In der für die Tri-Azoessigsäure aufgestellten Constitutionsformel ist ein neungliedriger Ring, gebildet aus 3 Methingruppen und 3 Stickstoffdoppelatomen, enthalten.



[1]) Dies. Journ. **39**, 35. [2]) Das. S. 33.

Man kann sagen, dass es wenig der Natur eines Ringes entspricht, dass derselbe schon durch die Einwirkung von heissem Wasser vollständig zersetzt werden kann. Wir kennen aber bis jetzt wohl kein ähnliches geschlossenes Gebilde, welches unmittelbar mit diesem Kerne der Tri-Azoessigsäure verglichen werden könnte. Wenn wir die Gruppen $(N_2)''$ gewissermassen als einfache, nicht als doppelte Glieder dieses Ringes betrachten, wird das dem Auge bequemere Bild eines scheinbar sechsgliedrigen Ringes hergestellt.

Durch die Einwirkung von Alkalien wird der Kern der Tri-Azoessigsäure, nachdem die Carboxyle als Kohlensäure abgespalten worden sind, wahrscheinlich, wenn auch schwieriger als durch Säuren, ebenfalls zersprengt und zwar in 3 Theile.



Es resultirt eine Base von der Zusammensetzung CN_2H_2, welche ein farbloses Silbersalz CN_2Ag_2 [1]) liefert und mit Cyanamid isomer ist. Da diese Base aber ein Quecksilberchloriddoppelsalz von der Zusammensetzung $3CN_2H_2 + HgCl_2$ liefert [2]), so kommt derselben vielleicht die dreifache Molekulargrösse $= C_3N_6H_6$ zu, welche direct noch nicht ermittelt werden konnte. In diesem Falle würde die Natur eines ringförmig gebundenen Kernes deutlich hervortreten.

Dass wir aber wirklich eine Art von Kern in der Tri-Azoessigsäure anzunehmen berechtigt sind, beweist der Umstand, dass wir die Carboxylgruppen dieser Tricarbonsäure partiell und vollständig durch Erhitzen der Säure für sich als Kohlensäure abspalten können, ohne dass der übrige Atomcomplex aufgelöst wird. Dieses Verhalten erinnert lebhaft an

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 355. [2]) Das. S. 356.

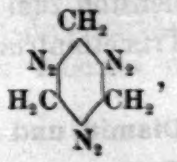
dasjenige der Polymethylencarbonsäuren. Schon bei 60° verliert Tri-Azoessigsäure neben ihrem Krystallwasser Kohlensäure.[1]) Bei 100° wird diese Abspaltung nach etwa 100 stündigem Erhitzen vollständig und der zurückbleibende Körper, eine prächtig krystallisirende Substanz, besitzt die Zusammensetzung[2]) und die Molekulargrösse[3]) der Tri-Azoessigsäure minus 3 Kohlensäure:

$$C_3H_3N_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} = C_3H_6N_6 + 3CO_2.$$

Es ist auch gelungen, eine Dicarbonsäure von der Zusammensetzung $C_3H_4N_6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ durch gemässigte Einwirkung von Alkalien auf Tri-Azoessigsäure zu erhalten[4]), eine Säure, welche auf ihren Schmelzpunkt bei 170° erhitzt unter weiterem Kohlensäureverlust ebenfalls in eine sauerstofffreie Verbindung $(C_3H_6N_6)_x$ übergeht, welche allerdings mit der durch unmittelbares Erhitzen von Tri-Azoessigsäure erhaltenen nicht identisch ist[5]), aber wie jene ein Silbernitratdoppelsalz von der Zusammensetzung $C_3H_6N_6 + 2AgNO_3$ liefert.[6])

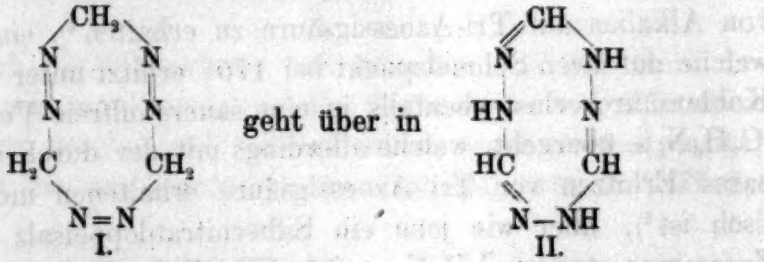
Der Körper $C_3H_6N_6$ — seine Molekulargrösse wurde nach Raoult's Methode ermittelt — welcher durch Erhitzen von Tri-Azoessigsäure unter Kohlensäureabspaltung entsteht, ist aber farblos und besitzt noch schwach saure Eigenschaften.[7]) Er verbindet sich mit 2 Mol. Silbernitrat und mit 3 Mol. Quecksilberchlorid[8]) zu farblosen, schwer löslichen Doppelsalzen, nicht aber kann in ihm unmittelbar Wasserstoff durch Silber ersetzt werden, wie in der ebenso einfach zusammengesetzten aus Tri-Azoessigsäure und Alkalien entstehenden Verbindung CN_2H_2 oder $C_3N_6H_6$, in welch letzterer aller Wasserstoff durch Silber vertreten werden kann.[9])

Wenn Tri-Azoessigsäure Kohlensäure abspaltet, müsste eine Verbindung von der Constitution



[1]) Dies. Journ. [2] 38, 549. [2]) Das. S. 550. [3]) Das. S. 551.
[4]) Das. S. 553. [5]) Das. S. 554. [6]) Das. S. 555. [7]) Das. S. 551.
[8]) Das. S. 552. [9]) Das. S. 555.

ein Triazotrimethylen zurückbleiben. Diese Verbindung enthielte noch $3(N_2)''$-Gruppen, sollte demnach wohl ebenso gut ein gefärbter Körper sein, wie ihre Tricarbonsäure. Ausserdem, dass der Körper $C_3N_6H_6$ aber vollkommen farblos ist, hat er auch noch Eigenschaften, welche die Vereinigung mit Metallsalzen zu Doppelsalzen zulassen. Sehr wahrscheinlich wandert daher das Wasserstoffatom des Carboxyls bei der Kohlensäureabspaltung nicht an das benachbarte Kohlenstoffatom, sondern geht zum Stickstoffdoppelatom weiter, indem es dessen doppelte Bindung auflöst und zur Vereinigung mit Schwermetallsalzen fähig macht. Man kann diese Substanz daher als Trimethintriazimid bezeichnen.



I. Triazotrimethylen — II. Trimethintriazimid.

In dieser II. Form, als Trimethintriazimid scheint also der Kern der Tri-Azoessigsäure allein für sich beständig zu sein. Diese Eigenschaft, dass dem Derivat eines organischen Körpers eine anders constituirte Verbindung zu Grunde liegt, als die für die Natur der aus dem Derivat abgeschiedenen Muttersubstanz postulirte Constitution ergiebt, ist schon oft beobachtet worden. Ebenso wie z. B. Pseudo-Isatin und Pseudo-Indoxyl, sobald man diese Substanzen aus ihren Derivaten zu isoliren versucht, in die stabilen Formen des Isatins und Indoxyls durch Wanderung von Wasserstoff übergehen, liefert Tri-Azoessigsäure unter Kohlensäureabspaltung nicht Tri-Azotrimethylen, sondern, und zwar hier durch Wanderung des Wasserstoffs von Kohlenstoff zum Stickstoff, dessen stabiles, farbloses Isomeres, das Trimethintriazimid.

3. Ueber das Diamid und seine Derivate.

Obwohl man die Existenz des Diamids, des Körpers $NH_2—NH_2$, schon lange als durchaus wahrscheinlich vermuthet hat, namentlich, seitdem man dessen vollkommenes Analogon

im flüssigen Phosphorwasserstoff $PH_2—PH_2$ aufgefunden hatte, ist es bis vor kurzem nicht gelungen, diese Substanz selbst darzustellen.

Körper, welche man als Derivate des Diamids betrachten muss, indem in letzterem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch organische Radicale vertreten wurden, kennt man schon seit 25 Jahren.

Der älteste dieser Diamid- oder Hydrazinabkömmlinge ist das von Hofmann[1]) 1863 dargestellte Hydrazobenzol, das symmetrische Diphenylhydrazin $\begin{matrix}NH—C_6H_5\\|\\NH—C_6H_5\end{matrix}$, welches als Diamid aufgefasst werden muss, in welchem je ein Atom Wasserstoff jeder Amidogruppe durch Phenyl substituirt ist. 1877 gelang es E. Fischer, dem doppelt gebundenen Stickstoffatom $(N=N)''$, welches als zweiwerthiges Radical die grosse Klasse der Diazo- und Azokörper charakterisirt, soviel Wasserstoff zuzuführen, dass das Diamid entstand, aber diese Gruppe löste sich nicht vollständig aus der ursprünglichen, kohlenstoffreichen Verbindung aus, sondern blieb stets mit wenigstens einem Radical, einem Phenyl oder Aethyl, verbunden. Diese substitirenden Radicale konnte man nicht weiter abspalten, ohne das Diamid selbst auseinander zu sprengen.

Bei meinen Versuchen, Hydrazin darzustellen, ging ich ebenfalls von Verbindungen aus, welche die doppelt gebundene Stickstoffgruppe $(N=N)''$ enthalten, und zwar von den Diazoverbindungen der Fettsäuren, welche diese Gruppe in Gestalt des Radicals $\left(C\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}\right)''$ mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten.

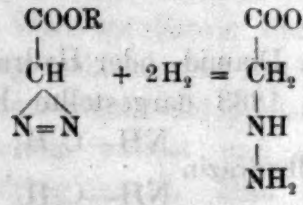
Weiter oben ist beschrieben worden, in welcher Weise der erste Repräsentant dieser neuen Klasse von Körpern, die Diazoessigsäure, sich unter dem Einflusse von concentrirten, wässrigen Alkalien zu Tri-Azoessigsäure polymerisirt, und wie letztere Verbindung beim Kochen mit Säuren oder Wasser nach der Gleichung:

$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3CO_2 + 3HCOOH$$

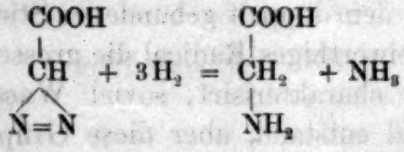
[1]) Hofmann, JB. 1863, S. 424.

unter Aufnahme von 6 Mol. Wasser ihre 3 Stickstoffdoppelatome als Hydrazin ausscheidet.

Die Auslösung der Diazogruppe (N=N)″ in Form des Diamids geschieht auch partiell bei der Reduction des Diazoessigäthers mit Zinkstaub und Eisessig. Hier bildet sich nach der Gleichung:



zunächst jedenfalls Hydrazinessigäther; denn bei fortschreitender Reduction erhält man ja nach der Gleichung:



schliesslich Glycin und Ammoniak.[1]) In kleinen Mengen werden aber auch bei diesem Process Diammoniumsalze, wie durch die Bildung von Benzalazin nachgewiesen werden konnte[2]), ausgeschieden.

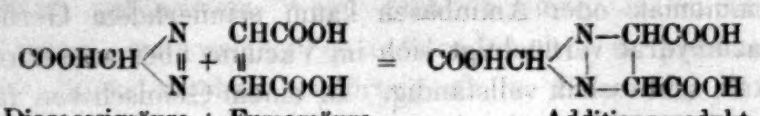
Kocht man Diazoessigäther mit verdünnten, wässrigen Alkalien, so entsteht einfach, unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser, Glycolsäure und Stickstoff. Setzt man aber Zink- oder Aluminiumfeile hinzu, so werden ausserdem beträchtliche Mengen Hydrazin gebildet.[3]) Der Verbrauch an Metall ist aber ausserordentlich gering, und wahrscheinlicher ist es auch hier wesentlich das verdünnte Alkali, welches wie beim Erhitzen des Diazoessigäthers mit concentrirter Kali- oder Natronlauge zunächst partielle Umwandlung in polymere Tri-Azoverbindungen veranlasst, welch' letztere dann beim Ansäuren der Lösung Hydrazinsalze ausscheiden.

Hydrazin kann aus Diazoessigäther auch noch durch eine sehr interessante Reaction auf einem Umwege erhalten werden, eine Reaction, welche Hr. Dr. E. Buchner in diesem Sommer auf meine Veranlassung näher studirt hat.[4])

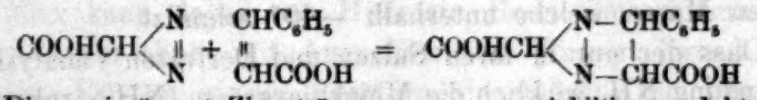
---

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 440. [2]) Das. **39**, S. 32. [3]) Das. S. 32.
[4]) Ber. **21**, 2637 ff.

Diazoessigäther verbindet sich unmittelbar mit den Aethern ungesättigter Säuren in äquimolekularem Verhältniss zu gut charakterisirten, farblosen Additionsprodukten, z. B.:



Diazoessigsäure + Fumarsäure — Additionsprodukt



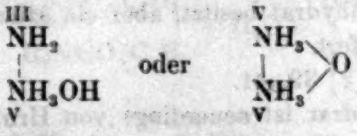
Diazoessigsäure + Zimmtsäure — Additionsprodukt

Die Constitution dieser Produkte ist noch nicht sicher gestellt. Vielleicht entstehen diese neuen Körper durch Aufhebung der doppelten Bindungen, einerseits zwischen Stickstoff-, andererseits zwischen Kohlenstoffatomen im Sinne obiger Schemata. Dieselben geben beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Kohlensäureentwicklung ebenfalls ihren Stickstoff in Form von Hydrazin aus; und zwar zerfällt das Additionsprodukt von Fumarsäure und Diazoessigsäure hierbei nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Fumar-Diazoessigsäure}}{C_3H_3N_2(CO_2H)_2} + 2H_2O = N_2H_4 + C_2H_4(COOH)_2 + 2CO_2$$

in Hydrazin, Bernsteinsäure und Kohlensäure.

Das freie Diamid $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$ ist noch nicht analysirt worden. Es bildet ein Gas oder eine niedrig siedende Flüssigkeit, welche ausserordentliche Verwandtschaft zum Wasser besitzt. Durch Einwirkung der Oxyde oder Oxydhydrate der Alkalien oder alkalischen Erden auf Diammoniumsalze tritt es, da bei dieser Reaction Wasser gebildet wird, stets in Gestalt seines Hydrates aus. Dieses Hydrat besitzt die Zusammensetzung $N_2H_4 . H_2O$. Es kann demselben daher die Constitutionsformel:



zukommen. Der Umstand, dass die Diammoniumsalze dieses Molekül Wasser nicht mehr enthalten, scheint sehr zu Gunsten

der ersteren Formel zu sprechen.[1]) Der Körper siedet vollkommen unzersetzt bei 119° und bildet ein lichtbrechendes, an der Luft deutlich rauchendes Liquidum von schwachem, an Ammoniak oder Aminbasen kaum erinnerndem Geruch.[2]) Hydrazinhydrat verflüchtigt sich im Vacuum über wasserfreiem Aetzkali schliesslich vollständig. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt er zu einer festen krystallinischen Masse, welche unterhalb −40° schmilzt.

Dass der nur in ihren Salzen und Derivaten[3]) analysirten Verbindung NH_2 wirklich die Molekulargrösse $(NH_2)_2$ zukommt, dass dieselbe also Diamid ist, folgt aus der Bildung eines prächtig krystallisirenden Monochlorhydrates von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} NH_2HCl \\ | \\ NH_2 \end{matrix},$$

welches aus dem Bichlorhydrat durch längeres Erwärmen auf 170° entsteht.[4]) Ferner ist die Molekulargrösse des Benzalazins[5]) und Cinnamylidenazins[6]), zweier Körper von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} N=CHC_6H_5 \\ | \\ N=CHC_6H_5 \\ \text{Benzalazin} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} N=CHCHCHC_6H_5 \\ | \\ N=CHCHCHC_6H_5 \\ \text{Cinnamylidenazin} \end{matrix},$$

welche aus Benzaldehyd, resp. Zimmtaldehyd und Hydrazin unter Austritt von Wasser entstehen, nach Raoult's Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Benzol und von Eisessig festgestellt worden. Diese Versuche bestätigen ebenfalls, dass Hydrazin die Molekulargrösse (NH_2) zweimal besitzt.

Hydrazin ist das stärkste Reductionsmittel, welches wir kennen[7]); es reducirt beim einfachen Erhitzen seines Sulfates zum Schmelzen die Schwefelsäure nicht allein zu Schwefel,

---

[1]) Vergl. E. J. Maumené (Bull. chim. 49, 850—853): Ueber das Hydrazoïn oder Protoxyd des Ammoniaks, welches dieselbe Zusammensetzung wie Hydrazinhydrat besitzt, aber ein sauerstoffhaltiges Bichlorid und ein Platinsalz liefert.

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 41.

[3]) Auch das Hydrat ist neuerdings von Hrn. Schulz im hiesigen Laboratorium analysirt worden.

[4]) Dies. Journ. [2] 39, 38. [5]) Das. S. 46. [6]) Das. S. 50.

[7]) Das. S. 42 u. 43.

sondern sogar zu Schwefelwasserstoff.[1]) Hydrazinhydrat verpufft mit vielen Körpern kalt zusammengebracht; z. B. mit Aceton, Chinon, Quecksilberoxyd. Bei allen Reductionsprocessen auf nassem Wege geht es wieder in die Gruppe $(N_2)''$ über, aus welcher es entstanden ist; es giebt seinen ganzen Stickstoffgehalt gasförmig ab, z. B.:

$$2\,PtCl_4 + N_2H_4(HCl)_2 = 2\,PtCl_2 + N_2 + 6\,HCl.^2)$$

Man kann daher mit Hydrazin Reductionserscheinungen herbeiführen, ohne, mit Ausnahme von Wasser, irgend einen fremden Körper in die Reaction einzuführen, ein Umstand, der für die analytische Chemie von derselben Bedeutung werden dürfte, wie die Anwendung des Ammoniaks als Neutralisations- und Fällungsmittel.

Hydrazin verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt, und zwar mit ersteren ausserordentlich leicht schon in saurer Lösung in der Kälte und bei der allergrössten Verdünnung. Da in der Verbindung $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$ die beiden Amide Aldehyd- oder Ketogruppen gegenüber vollkommen gleichwerthig sind, so treten stets zwei Moleküle eines einwerthigen Aldehyds oder Ketons mit einem Molekül Hydrazin zusammen, z. B.:

$$\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + \frac{C_6H_5\,.\,CHO}{C_6H_5\,.\,CHO} = \begin{matrix}N{=}CH\,.\,C_6H_5\\|\\N{=}CH\,.\,C_6H_5\end{matrix} + 2\,H_2O^3)$$

Benzaldehyd

$$\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO\langle^{C_6H_5}_{CH_3}\\CO\langle^{C_6H_5}_{CH_3}\end{matrix} = \begin{matrix}N{=}C\langle^{C_6H_5}_{CH_3}\\|\\N{=}C\langle^{C_6H_5}_{CH_3}\end{matrix} + 2\,H_2O.^4)$$

Acetophenon

Die Diketone mit zwei Ketogruppen reagiren dem entsprechend nur mit einem Molekül Hydrazin:

$$\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COC_6H_5\\|\\COC_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}N{=}C\,.\,C_6H_5\\|\\H_2NCO\,.\,C_6H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}N{=}C\,.\,C_6H_5\\|\\N{=}C\,.\,C_6H_5\end{matrix}{}^{5)} + 2\,H_2O.$$

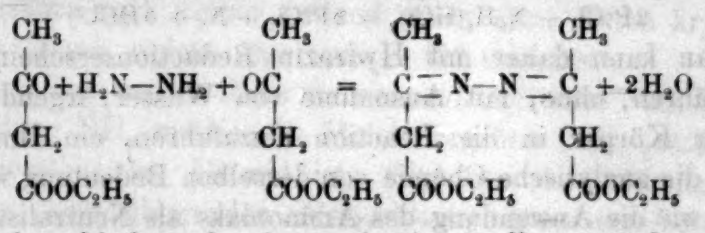
Benzil

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 39. [2]) Das. S. 38. [3]) Das. S. 44.

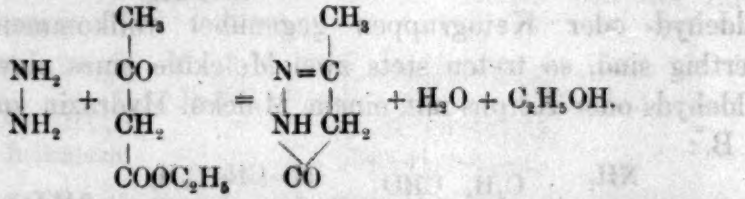
[4]) [5]) Diese Körper hat Hr. Thun jüngst im hiesigen Laboratorium untersucht.

Für alle diese Reactionen ist es gleichgültig, in welchem Verhältniss man die beiden Componenten aufeinander einwirken lässt.

Die β-Ketonsäureäther machen von dieser Regel, dass die beiden Amide des Hydrazins auf Aldehyd- oder Ketogruppen gleichwerthig wirken, eine Ausnahme. Aus Hydrazin und Acetessigäther müsste im Sinne folgender Gleichung:

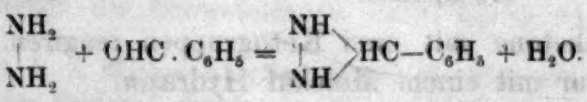


eine Azinverbindung des Acetessigäthers selbst entstehen. Statt dessen vereinigt sich nur ein Molekül Acetessigäther mit einem Molekül Hydrazin, und zwar in derselben Weise, wie sich Phenylhydrazin mit Acetessigäther condensirt. Ausser einem Molekül Wasser, tritt noch ein Molekül Alkohol aus; es entsteht ein Methylpyrazolon.[1])



Ganz analog reagiren Benzoylessigäther und Hydrazinhydrat schon in der Kälte.[2])

Diamid und Aldehyde oder Ketone konnten sich aber auch in der Weise mit einander vereinigen, dass aus einem Molekül Hydrazin je ein Wasserstoffatom von beiden Amidogruppen mit dem Sauerstoff einer Aldehyd- oder Ketogruppe austräte, z. B.:



Die Entstehung eines derartigen Körpers ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

Die Verbindungen des Hydrazins mit Aldehyden und Ketokörpern beanspruchen mannigfaches Interesse. Es sind

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 51.

[2]) S. Anmerkung [4]) [5]) auf vor. Seite.

Derivate des Hydrazins, in welchem aller Wasserstoff substituirt ist. Ich habe bereits früher zwei Säuren beschrieben, welche sich in ganz analoger Weise vom Hydrazin ableiten lassen, wie die oben beschriebenen aus Hydrazin synthetisch erhaltenen Produkte, die symmetrische und die unsymmetrische Azinbernsteinsäure.[1])

Wenn sich Diazoessigsäure oder Diazobernsteinsäure mit irgend einem Körper unter Stickstoffentwicklung verbindet, so verläuft gleichzeitig, wenn auch oft nur in verschwindend geringem Masse, eine secundäre Reaction, welche darauf beruht, dass mehrere Moleküle der Diazoverbindung sich unter Eliminirung nur eines Theiles ihres Stickstoffes zu eigenthümlichen, complicirt zusammengesetzten Körpern verbinden.

In demselben Sinne zersetzen sich die Diazoverbindungen ausschliesslich, wenn sie bis in die Nähe ihres Siedepunktes anhaltend erwärmt werden. Der unreine Diazobernsteinsäureäther erleidet diese Umwandlung sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die einfachste Zusammensetzung des aus Diazobernsteinsäuremethyläther $\begin{matrix}CN_2CO_2CH_3\\|\\CH_2CO_2CH_3\end{matrix}$ erhaltenen farblosen[2]) Körpers ist $C_6H_8NO_4$.[3]) Dieselbe ist also gleich der des Diazobernsteinsäuremethyläthers minus 1 Atom Stickstoff. Da aber der Stickstoff als Gas austritt, sind an der Bildung des Körpers wenigstens zwei Moleküle Diazoverbindung betheiligt, und zwar müssen die beiden Moleküle sich mit einander vereinigen, da ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_8NO_4$ nicht denkbar ist. Es folgt daraus, dass die gefundene Formel wenigstens verdoppelt werden muss. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

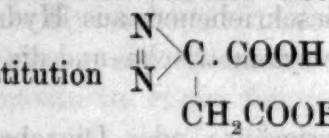
$$2\,\begin{matrix}CN_2CO_2CH_3\\|\\CH_2CO_2CH_3\end{matrix} = C_{12}H_{16}N_2O_8 + N_2.$$

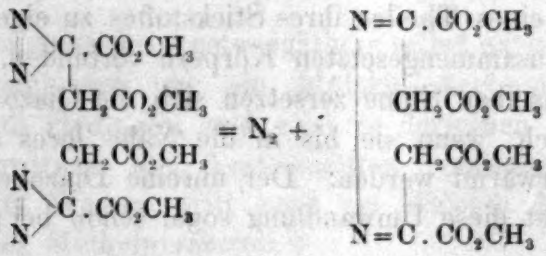
Durch Einwirkung von Barytwasser entsteht aus dieser Verbindung unter Abspaltung von Methylalkohol das Baryt-

[1]) Curtius: Ber. 18, 1302; Curtius u. Koch: Das. S. 1299; Dies. Journ. [2] 39, 53; „Diazoverbindungen der Fettreihe" München 1886, S. 92.

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 54. [3]) Das. S. 54.

salz $C_8H_4N_2O_8Ba_2$[1]), die ursprüngliche Verbindung repräsentirt also den Methyläther einer vierbasischen Säure.[2])

Da der Diazobernsteinsäure aber zweifellos die unsymmetrische Constitution  zukommt, so kann die Bildung eines Körpers aus zwei Molekülen Diazobernsteinsäuremethyläther von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_2O_8$, welcher noch vier methylirte Carboxylgruppen enthält, im Sinne der Gleichung:



2 Mol. Diazobernsteinsäureäther — unsymm. Azinbernsteinsäureäther

gedacht werden. Denn die Wasserstoffbestimmungen beweisen[3]), ganz abgesehen davon, dass der Körper unmöglich während seiner Entstehung Wasserstoff aufgenommen oder verloren haben kann, dass in der Verbindung noch vier Wasserstoffatome ausser den zwölf, vier Methylgruppen angehörigen, vorhanden sind. Die Annahme, dass die beiden Stickstoffatome der Verbindung mit Wasserstoff in irgend einer Weise zu Imid- oder Amidgruppen zusammengetreten sind, bleibt daher ausgeschlossen.

Ein Körper von der angegebenen Constitution kann als Hydrazin $NH_2—NH_2$ aufgefasst werden, in welchem je zwei Wasserstoffatome durch den zweiwerthigen, in Folge seiner Entstehung aus der Diazobernsteinsäure $\begin{matrix}CN_2CO_2H\\ |\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$ unsymmetrisch zu denkenden Bernsteinsäurerest $\left(\begin{matrix}CCO_2CH_3\\ |\\ CH_2CO_2CH_3\end{matrix}\right)''$ vertreten sind.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 55. [2]) Das. S. 54 u. 55. [3]) Das. S. 54.

Um an diese Beziehung zu erinnern, habe ich der zu Grunde liegenden Säure den Namen „Azinbernsteinsäure“ gegeben.

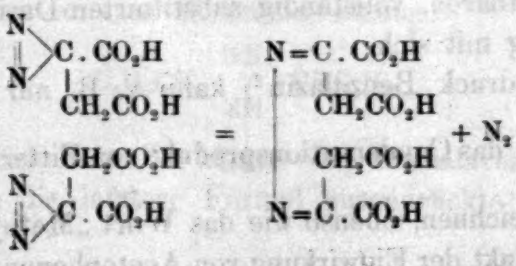
Diazoessigäther liefert, wie direct nachgewiesen werden konnte[1]), durch Erhitzen nach der Gleichung:

$$4\,CHN_2CO_2R = N_2(CHCO_2R)_4 + 3\,N_2$$

unter Stickstoffentwicklung Derivate von derselben empirischen Zusammensetzung, wie diejenigen der as. Azinbernsteinsäure.

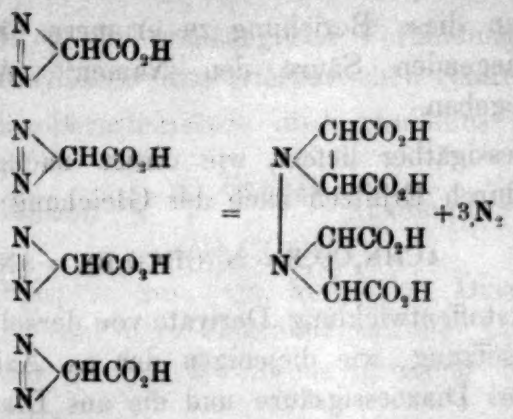
Die aus Diazoessigsäure uud die aus Diazobernsteinsäure gewonnenen Azinbernsteinsäuren sind aber nicht identisch, sondern isomer.[2]) Eine einfache Deutung ihrer constitutionellen Verschiedenheit kann durch die Annahme gegeben werden, dass in der aus Diazobernsteinsäure dargestellten Verbindung die Stickstoffatome an Kohlenstoffatome derselben ursprünglichen Methylengruppen, in der aus Diazoessigsäure erhaltenen Säure dagegen an Kohlenstoffatome verschiedener Methylengruppen gebunden sind, eine Hypothese, welche bei der unsymmetrischen, resp. symmetrischen Vertheilung der Wasserstoffatome in einem durch Vereinigung von zwei Molekülen Diazobernsteinsäure, resp. von vier Molekülen Diazoessigsäure unter partiellem Stickstoffaustritt zu Stande kommenden Atomcomplex durchaus wahrscheinlich ist. Die aus Diazoessigsäure hervorgehende Azinverbindung soll daher als symmetrische Azinbernsteinsäure, der ihr isomere Körper als unsymmetrische Azinbernsteinsäure bezeichnet werden.

Nachstehende Gleichungen mögen diese Auffassung interpretiren:



2 Mol. Diazobernsteinsäure = unsymm. Azinbernsteinsäure + N_2.

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 56. [2]) Das. S. 58.



4 Mol. Diazoessigsäure = symm. Azinbernsteinsäure + $3N_2$.

Den Namen „Azinverbindungen“, mit welchem ich zuerst die zuletzt beschriebenen Derivate des Hydrazins, die Azinbernsteinsäuren, bezeichnet habe[1]), habe ich auch nach der Entdeckung des Hydrazins selbst für diejenigen Abkömmlinge dieses Körpers beibehalten, in welchen ebenfalls die vier Wasserstoffatome des Diamids substituirt sind, obwohl man heute die Bezeichnung „Azin“ in den Namen einer ganzen Reihe sehr verschiedener Körper vorfindet. Der Name „Azi“ oder „Azin“ bezeichnet in den beschriebenen Verbindungen zwei unter sich einfach gebundene, tertiäre Stickstoffatome, welche die vierwerthige Gruppe $(N_2)''''$ bilden, wie der Ausdruck „Azo“ derselben Gruppe beigelegt worden ist, in welcher die beiden Stickstoffatome unter einander doppelt gebunden sind $= (N_2)''$. Nur diejenigen Derivate des Diamids, in welchen ein Theil des Wasserstoffs substituirt ist, werden dementsprechend als Hydrazine bezeichnet. Die Durchführung dieser Bezeichnungsweise bringt, namentlich für die zahllosen vom Diamid ableitbaren, vollständig substituirten Derivate, manche Vereinfachung mit sich.

Der Ausdruck Benzalazin[2]) kann z. B. nur den Körper $\begin{matrix} N=CHC_6H_5 \\ | \\ N=CHC_6H_5 \end{matrix}$, das Condensationsprodukt von Bittermandelöl und Hydrazin bezeichnen, ebenso wie das Wort „Methylphenylketazin“ dem Produkt der Einwirkung von Acetophenon auf Hydrazin

[1]) Ber. 18, 1202 u. 1299.
[2]) Dies. Journ. [2] 39, 44.

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N$
| zukommt, während der Name Benzalhydrazin
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N$
nur einer Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}$ beigelegt werden kann. Sind zwei Wasserstoffatome des Diamids durch einwerthige Radicale, z. B. „Benzyl", substituirt, so müssen diese Körper natürlich als symmetrische und asymmetrische Hydrazinderivate unterschieden werden. Aus dem Benzalazin resultirt z. B. durch Reduction das symm. Benzylhydrazin[1]) $\begin{matrix} C_6H_5CH_2-NH \\ | \\ C_6H_5CH_2-NH \end{matrix}$, ein Vorsetzen der Silbe Di- oder Bi- ist hier, wie man sieht, überflüssig u. s. f.

Das bisher am besten studirte derartige Azinderivat, das Benzalazin, besitzt die Constitution:

$\begin{matrix} C_6H_5CH=N \\ | \\ C_6H_5CH=N \end{matrix}$ oder $C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\!>\!CHC_6H_5$.

I. II.

Für die erstere der beiden Formeln, welche in der früheren Abhandlung über das Hydrazin ihrem Princip nach für alle Azinverbindungen durchgeführt worden ist, spricht die Aufnahme von 4, resp. 6 Atomen Wasserstoff bei der Reduction des Benzalazins zu symm. Benzylhydrazin[2]) $\begin{matrix} C_6H_5CH_2NH \\ | \\ C_6H_5CH_2NH \end{matrix}$, resp. 2 Molekülen Benzylamin[3]) $C_6H_5CH_2NH_2$. Besässe das Benzalazin dagegen die durch die Formel II gegebene Constitution, so könnte aus demselben unter Aufnahme von nur 2 At. H auch ein Körper von der Zusammensetzung:

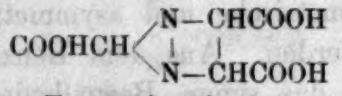
$C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix} NH \\ \\ NH \end{matrix}\!>\!CHC_6H_5$

entstehen. Möglicherweise könnte das Benzalazin aber trotzdem die durch die letztere Formel ausgedrückte Constitution besitzen.

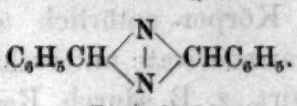
In diesem Falle würde der Körper ein vollkommenes, fettes Analogon des Phenazins:

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 48. [2]) Das. S. 48. [3]) Das. S. 47.

repräsentiren, nur dass die Stickstoffatome im Benzalazin nicht mit Benzolkernen, sondern mit Methingruppen verbunden sind. Eine ganz ähnliche Verbindung von Stickstoff mit Methinen besteht in den von Buchner dargestellten Additionsprodukten von Diazoessigäther an ungesättigte Säuren, z. B. in dem Additionsprodukt von Fumarsäure und Diazoessigsäure:

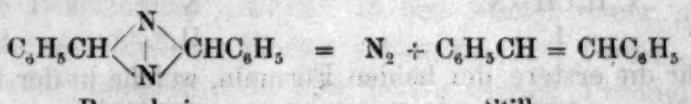


Fumarazinessigsäure

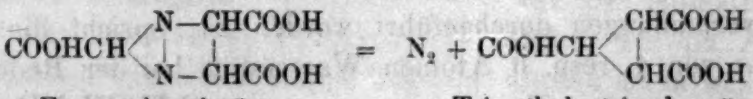


Benzalazin

Und in der That zeigen beide Körper ganz analoges Verhalten. Durch Kochen mit Säuren scheiden dieselben ihren Stickstoff als Hydrazin aus[1]), durch Erhitzen verlieren dieselben ihren Stickstoff in Gasform unter Vereinigung des übrigen Atomcomplexes. Benzalazin zerfällt beim Destilliren glatt in Stickstoff und Stilben[2]), Fumarazinessigsäure ebenso behandelt in Stickstoff und Trimethylentricarbonsäure[3]):

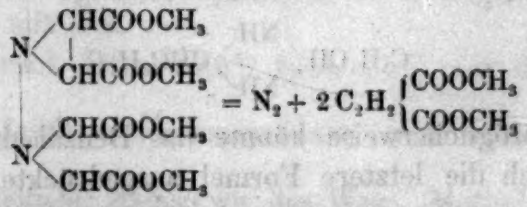


Benzalazin — Stilben



Fumarazinessigsäure — Trimethylentricarbonsäure.

Die durch Erhitzen von Diazoessigäther und Diazobernsteinsäureäther entstehenden beiden Azinbernsteinsäuren verhalten sich beim Destilliren ganz analog dem Benzalazin und der Fumarazinessigsäure. Die symm. Azinbernsteinsäure, resp. deren Tetramethyläther zerfällt dabei nach der Gleichung:



in Fumarsäuredimethyläther und Stickstoff.[4])

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 44; Ber. 21, 2638.
[2]) Dies. Journ. [2] 39, 45. [3]) Ber. 21, 2640.
[4]) Dies. Journ. [2] 39, 58.

Der Tetramethyläther der asymm. Säure bildet durch Erhitzen ebenfalls unter Stickstoffentwicklung den Aether einer Säure, welcher noch nicht mit einer bekannten Substanz identificirt werden konnte, vielleicht aber Maleïnsäuredimethyläther ist.[1])

Andererseits bilden die beiden Azinbernsteinsäuren aber durch Kochen mit Säuren kein Hydrazin[2]), wahrscheinlich deshalb, weil die mit dem Stickstoff verbundenen Methingruppen der Bernsteinsäurereste nicht so leicht einer Oxydation zu einer Dioxyfumarsäure fähig sind, als der Essigsäurerest $(CHCOOH)''$, oder die Benzalgruppe $(CHC_6H_5)''$. Auch die Azincondensationsprodukte von Ketonen und Hydrazin zersetzen sich unter Stickstoffentwicklung durch Erhitzen. Das Diphenyldiketazin (aus Benzil und Hydrazin) entwickelt schon beim Schmelzen Stickstoff. Dagegen destillirt das Methylphenylketazin (aus Acetophenon und Hydrazin) unzersetzt. Durch Kochen mit Säuren zerfallen diese Körper ebenfalls leicht wieder unter Wasseraufnahme in ihre Componenten.[3])

Wenn zwei doppelt oder einfach unter sich gebundene tertiäre Stickstoffatome unter dem Einfluss von Wasser derart mit Wasserstoff beladen werden sollen, dass Hydrazin entsteht, so müssen dieselben offenbar mit zwei Kohlenstoffresten verbunden sein, welche leicht zwei Atome Sauerstoff aufnehmen können. Der Benzolkern selbst scheint zu einer derartigen Oxydation ganz unfähig zu sein. Durch Kochen mittelst Säuren, mit oder ohne Zusatz von reducirenden Mitteln, gelingt es, so viel sich bis jetzt ergeben hat, niemals den Stickstoff aromatischer Azo-, Hydrazo- oder Azinverbindungen in Gestalt von freiem Hydrazin auszuscheiden. In der Tri-Azoessigsäure befindet sich das doppelt gebundene Stickstoffdoppelatom zwischen solchen leicht zu Oxalsäure, resp. Ameisensäure und Kohlensäure oxydirbaren Gruppen $(CHCOOH)''$, in der Fumarazinessigsäure das einfach gebundene Stickstoffdoppelatom ebenfalls. Im Benzalazin können die beiden Benzale $(C_6H_5CH)''$ natürlich ausserordentlich leicht in Benzaldehyd übergehen und dadurch den tertiären Stickstoffatomen den zur Hydrazinbildung nöthigen Wasserstoff zuführen.

Erlangen, chem. Laborat. d. Universität, im August 1888.

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 55. [2]) Das. S. 54 u. 58.
[3]) Von Hrn. Thun im hiesigen Laborat. in letzter Zeit untersucht.

Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Weddige.)

IV. Ueber Benzoylenharnstoff und einige Derivate desselben;

von

Wilh. Abt.

Im Jahre 1869 erhielt Griess[1]) durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Orthoamidobenzoësäure einen Körper, welcher, der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ und seinem Verhalten entsprechend, als Oxäthylcyanamidobenzoyl: $C_6H_4\begin{cases}CO-N\\ \|\\ NH-C-OC_2H_5\end{cases}$ bezeichnet wurde. Beim Kochen mit Salzsäure entstand aus demselben unter Abspaltung von Alkohol ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_6N_2O_2$. Denselben Körper gewann Griess später durch Zusammenschmelzen von Orthoamidobenzoësäure mit Harnstoff und nannte ihn Benzoylenharnstoff: $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ |\\ NH-CO\end{cases}$. Seine Entstehung drückte er durch die folgende Formel aus:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N\\ H_2N\end{matrix}\!\!>CO = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ |\\ NH-CO\end{cases} + H_2O + NH_3.$$

Im Jahre 1885 zeigte A. Weddige, dass Derivate des Orthoamidobenzamids, in welchen ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch ein Säureradical vertreten ist, beim Erhitzen ebenfalls Wasser abspalten und in Anhydroverbindung übergehen, welche mit dem von Griess dargestellten Benzoylenharnstoff in nahem Zusammenhange stehen. Acetylorthoamidobenzamid z. B. zersetzte sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\ NHCOCH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ |\\ N=C-CH_3\end{cases} + H_2O.$$

[1]) Ber. **2**, 415; **11**, 1985.

Es schien deshalb nicht ohne Interesse zu sein, die Darstellung des Griess'schen Körpers auf analogem Wege zu versuchen, und seine Untersuchung wieder aufzunehmen, um möglicherweise durch Sauerstoffentziehung zu der Base $C_6H_4\begin{cases}CH=N\\ N=CH\end{cases}$, zu gelangen, für welche Weddige den Namen Chinazolin (Phenmiazin nach O. Widman's Bezeichnung) vorgeschlagen hat.

Darstellung von Benzoylenharnstoff.

Es ist gelungen, zwei weitere Methoden zur Darstellung des Benzoylenharnstoffs aufzufinden, so dass mit Zuziehung der bereits erwähnten Methoden von Griess vier existiren.

1. Darstellung aus o-Amidobenzoësäure.[1])

a) Durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung der o-Amidobenzoësäure und Kochen des Reactionsproduktes mit Salzsäure:

a) $C_6H_4\begin{cases}COOH\\ NH_2\end{cases} + 2CN + C_2H_5OH = C_6H_4\begin{cases}CO-N\\ NH-C-OC_2H_5\end{cases} + HCN + H_2O;$

b) $C_6H_4\begin{cases}CO-N\\ NH-C-OC_2H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ NH-CO\end{cases} + C_2H_5OH.$

b) Durch Zusamenschmelzen der o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N\\ H_2N\end{matrix}\!\!>\!CO = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ NH-CO\end{cases} + H_2O + NH_3.$$

2. Darstellung aus o-Amidobenzamid.

a) Durch Zusammenschmelzen mit Harnstoff.

Erhitzt man gleiche Moleküle o-Amidobenzamid und Harnstoff im Oelbad bis gegen 200°, so entweicht Ammoniak und die anfangs geschmolzene, flüssige Masse erstarrt. Dieselbe kann durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten werden und bildet dann lange weisse Nadeln.

1. 0,1612 Grm. Substanz ergaben 0,0574 Grm. H_2O = 0,00637 Grm. H = 3,95 % H, und 0,3506 Grm. CO_2 = 0,0956 Grm. C = 59,24 % C.

[1]) Griess, Ber. 2, 415; 11, 1985.

2. 0,3421 Grm. Substanz ergaben bei 20° u. 749 Mm. B. 52,2 Ccm. N = 0,05883 Grm. N = 17,19 % N.

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung $C_8H_6N_2O_2$.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_8 =	96	59,25 % C	59,24	—
H_6 =	6	3,70 „ H	3,95	—
N_2 =	28	17,28 „ N	—	17,19
O_2 =	32	19,75 „ O	—	—
	162	99,98 %		

Auch in seinen Eigenschaften stimmt er mit dem von Griess dargestellten Körper vollkommen überein. Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!CO = C_6H_4\begin{cases}CO{-}NH\\NH{-}CO\end{cases} + 2NH_3.$$

b) Darstellung aus o-Amidobenzamid und Chlorkohlensäureäther.

Zwei Moleküle o-Amidobenzamid werden in ätherischer Lösung mit einem Molekül Chlorkohlensäureäther versetzt, der Aether abgedunstet, und die rückständige Masse mit Wasser aufgenommen. Ein Theil derselben geht als salzsaures Anthranilamid in Lösung. Der in Wasser schwer lösliche Rückstand wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Er bildet lange, weisse Nadeln, welche bei 152°—153° schmelzen.

0,0945 Grm. Substanz ergaben bei 19° u. 756 Mm. B. 10,9 Ccm. N = 13,18 % N.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCO_2C_2H_5\end{cases}$:	Gefunden:
N = 13,46 %	13,18 %.

Das Carboxäthyl-o-amidobenzamid ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, Aether, Benzol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht unter Abspaltung von Alkohol ein aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln krystallisirender Körper.

0,1756 Grm. Substanz ergaben bei 21° u. 757 Mm. B. 26,3 Ccm. N = 0,02981 Grm. N = 16,98 % N.

Ber. für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-NH\\ \quad\;\; | \\ NH-CO\end{matrix}\right.$: Gefunden:

N = 17,28 % 16,98 %.

Derselbe besitzt denselben Stickstoffgehalt und dieselben Eigenschaften wie der aus o-Amidobenzamid und Harnstoff dargestellte Benzoylenharnstoff. Seine Bildung aus o-Amidobenzamid und Chlorkohlensäureäther ist demnach durch folgende Gleichungen auszudrücken:

$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + ClCO_2C_2H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\ NHCO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + HCl.$$

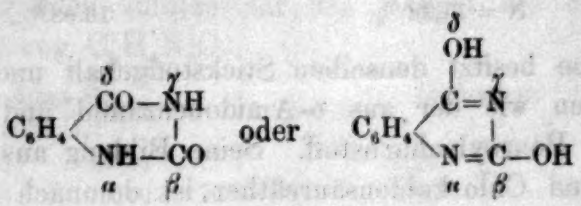
$$\text{II.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\ NHCO_2C_2H_5\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO=NH\\ \quad\;\; | \\ NH=CO\end{matrix}\right. + C_2H_5OH.$$

Eigenschaften des Benzoylenharnstoffs.

Der nach den beiden obigen Methoden dargestellte Körper entspricht somit sowohl in seiner Zusammensetzung wie in seinen Eigenschaften dem von Griess dargestellten Benzoylenharnstoff und ist als identisch mit demselben anzusehen. Er ist schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in langen, weissen Nadeln. Leichter löst er sich in heissem Eisessig und fällt beim Erkalten in schmalen Blättchen wieder aus. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er unzersetzt in irisirenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 350°. Bereits vor dieser Temperatur beginnt die Sublimation. Bei zu hohem Erhitzen tritt unter theilweiser Verkohlung Zersetzung ein und es scheidet sich ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches bei 55° wieder schmilzt. In wässrigen Alkalien ist er ziemlich leicht löslich, die Lösung fluorescirt blau. Bei längerem Erhitzen derselben oder beim Einleiten von Kohlensäure fällt er unverändert wieder aus. Entsprechend den früher von Weddige[1]) entwickelten Anschauungen über die Constitution der

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 142.

Anhydroderivate des Orthoamidobenzamids kann man dem Benzoylenharnstoff die Formeln:



beilegen.

Salze.

Löst man Benzoylenharnstoff in der berechneten Menge wässriger Kali- oder Natronlauge, so scheint sich zwar vorübergehend ein Alkalisalz zu bilden; bei längerem Stehenlassen der Lösung oder beim Concentriren derselben scheidet sich jedoch die ursprüngliche Substanz wieder aus. Wendet man an Stelle von wässrigem Alkali alkoholisches an, so scheidet sich aus der blau fluorescirenden Flüssigkeit ein in Nadeln krystallisirendes, in Alkohol schwer lösliches Salz ab, welches analysirt wurde. Dasselbe enthält Krystallalkohol.

1. 0,795 Grm. Substanz ergaben beim Erhitzen auf 140° einen Gewichtsverlust von 0,1645 Grm. = 20,69 %

Ber. für $C_8H_5N_2O_2Na + C_2H_5OH$:	Gefunden:
C_2H_5OH = 20 %	20,69 %.

2. 0,159 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz ergaben 0,0603 Grm. Na_2SO_4 = 0,0194 Grm. Na = 12,20 % Na.

Ber. für $C_8H_5N_2O_2Na$:	Gefunden:
Na = 12,5 %	12,2 %.

Diese Resultate lassen auf die Existenz eines mit einem Molekül Alkohol krystallisirenden sauren Salzes von der Zusammensetznng: $C_8H_5N_2O_2Na + C_2H_5OH$ schliessen. Wahrscheinlich ist jedoch dieser Körper durch ganz geringe Mengen der ursprünglichen Substanz verunreinigt, in welche er sich beim Kochen mit Wasser umsetzt. Um über die Stellung des Natriums Aufschluss zu erhalten, wurde das Salz mit einem Molekül Jodmethyl in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100°—120° erhitzt. Es entsteht auf diese Weise ein sehr schwierig rein zu erhaltender, in Nadeln krystallisirender

Körper, welcher ungefähr bei 147° unter vorherigem Erweichen schmilzt und dessen Stickstoffgehalt dem einer Monomethylverbindung von der Zusammensetzung: $C_8H_5N_2O_2CH_3$ entspricht.

0,1568 Grm. Substanz ergaben bei 15° und 752 Mm. B. 22 Ccm. N = 0,02549 Grm. N = 16,19 % N.

Ber. für $C_8H_5N_2O_2CH_3$:	Gefunden:
N = 15,90 %	16,19 %.

Dieser Körper ist identisch mit einer später zu beschreibenden α-Methylverbindung, welche aus o-Methylamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCH_3\end{cases}$ und Harnstoff dargestellt wurde, also unzweifelhaft als α-Methylbenzoylenharnstoff, $C_6H_4\begin{cases}CO—NH\\N—CO\\|\\CH_3\end{cases}$ anzusehen ist. Dementsprechend muss das Natriumsalz als α-Natriumbenzoylenharnstoff, $C_6N_4\begin{cases}CO—NH\\N—CO\\|\\Na\end{cases}$ betrachtet werden.

Es ist jedoch zu bemerken, dass unter gewissen, bisher unaufgeklärten Bedingungen das α-Natriumsalz nicht zu entstehen scheint, da die Methylverbindung vom Schmelzp. 147° nicht bei jedem Versuch erhalten werden konnte.

Darstellung des Dimethylbenzoylenharnstoffs.

Sämmliche Versuche zur Darstellung eines neutralen Natriumsalzes, welches in die Dimethylverbindung hätte übergeführt werden können, misslangen oder ergaben ungenügende Resultate. Es wurde deshalb die ursprüngliche Substanz mit der zu ihrer Ueberführung in das neutrale Salz nöthigen Menge alkoholischen Natrons und zwei Molekülen Jodmethyl im Rohr auf höchstens 100° erhitzt. Die vom ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrirte Lösung wurde eingedunstet, durch Ausziehen mit kaltem Wasser vom anhaftenden Jodnatrium vollständig befreit und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 151° schmilzt.

1. 0,1238 Grm. Substanz ergaben bei 18° und 747 Mm. B. 16 Ccm. N = 0,01815 Grm. N = 14,67 % N.

2. 0,111 Grm. Substanz gaben 0,0556 Grm. H_2O = 0,00614 Grm. H = 5,53 % H u. 0,258 Grm. CO_2 = 0,070 Grm. C = 63,06 % C.

3. 0,1312 Grm. Substanz gaben 0,0672 Grm. H_2O = 0,0074 Grm. H = 5,55 % H u. 0,3031 Grm. CO_2 = 0,0827 Grm. C = 63,03 % C.

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel $C_{10}H_{10}O_2N_2$.

	Berechnet auf: $C_{10}H_{10}N_2O_2$		Gefunden: 1.	2.	3.
C_{10} =	120	63,15 % C	63,06	63,03	—
H_{10} =	10	5,26 „ H	5,53	5,55	—
N_2 =	28	14,73 „ N	—	—	14,67
O_2 =	32	16,84 „ O	—	—	—
	190	99,98 %			

Dieser Körper unterscheidet sich von dem Benzoylenharnstoff durch den Mehrgehalt von zwei Methylgruppen, welche an Stelle zweier Wasserstoffatome eingetreten sind. Man darf hieraus folgern, dass in der Reactionsmasse das neutrale Salz, wenn auch nur vorübergehend, vorhanden gewesen sein muss und sich mit den beiden Molekülen Jodmethyl unter Abscheidung von Jodnatrium sofort in die Dimethylverbindung umgesetzt hat. Letztere ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser; sie kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten werden. Sie krystallisirt in langen weissen Nadeln, sublimirt bereits vor ihrem Schmelzpunkt. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160°—170° bleibt sie unverändert. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die beiden Methylgruppen an Stickstoff gebunden sind, so dass dem Körper die Formel $C_6H_4\begin{cases}CO—NCH_3\\NCH_3—CO\end{cases}$ zugelegt, und derselbe als α-γ-Dimethylbenzoylenharnstoff bezeichnet werden kann. Um weitere Beweise für diese Formel der Dimethylverbindung zu erbringen, wurde versucht, Dimethylverbindungen aus Körpern darzustellen, welche bereits eine Methylgruppe und diese unzweifelhaft an Stickstoff gebunden enthalten. Als Ausgangsmaterial diente das

I. Orthoamidobenzmethylamid: $C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NH_2\end{cases}$ und

II. das Orthomethylamidobenzamid $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCH_3\end{cases}$,

welche zunächst in monomethylirte Anhydroverbindungen und dann durch Behandlung mit alkoholischem Natron und Jodmethyl oder durch Behandlung ihrer Natriumsalze mit Jodmethyl in die betreffenden Dimethylverbindungen übergeführt wurden.

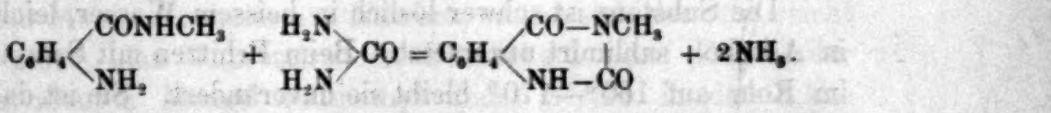
Darstellung der Monomethylverbindung I.

Erhitzt man o-Amidobenzmethylamid im Oelbade mit der äquivalenten Menge Harnstoff bis gegen 200°, so findet eine der Einwirkung von Harnstoff auf Anthranilamid analog verlaufende Reaction statt. Es entweicht Ammoniak, und die anfangs geschmolzene Masse erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren derselben aus heissem Wasser erhält man lange, harte, weisse Nadeln, welche bei 234° schmelzen.

0,104 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 736 Mm. B. 14,2 Ccm. N = 0,01625 Grm. N = 15,68 % N.

Ber. für $C_9H_8N_2O_2$:	Gefunden:
N = 15,90 %	15,68 %.

Die Reaction entspricht also der Einwirkung von Harnstoff auf o-Amidobenzamid und ist durch folgende Gleichung auszudrücken:



Der Körper ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160°—170° bleibt er unverändert. Dieses Verhalten, sowie seine Entstehung aus o-Amidobenzmethylamid, begründen die oben angenommene Constitution als γ-Methylbenzoylenharnstoff.

Salze.

Der γ-Methylbenzoylenharnstoff ist in Alkalien leichter löslich, als der Benzoylenharnstoff, und sein Natriumsalz selbst in wässriger Lösung beständig. Vermischt man die alkoholische Lösung der Methylverbindung mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons, so scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols aus der blau fluorescirenden Flüssigkeit ein Salz in langen, schmalen Blättchen ab.

0,1578 Grm. Substanz gaben 0,0548 Grm. Na_2SO_4 = 0,0177 Grm. Na = 11,21 % Na.

Ber. für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO—NCH_3\\ |\\ NNa—CO\end{matrix}\right.$: Gefunden:

N = 11,61 % 11,21 %.

Ueberführung des γ-Methylbenzoylenharnstoffs in Dimethylbenzoylenharnstoff.

Erhitzt man das Natriumsalz des γ-Methylbenzoylenharnstoffs im Rohr mit einem Molekül Jodmethyl in alkoholischer Lösung auf 100°, so resultirt unter Abscheidung von Jodnatrium ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden kann und dann bei 151° schmilzt.

0,1327 Grm. Substanz gaben bei 13° und B = 759 Mm. 16,3 Ccm. N = 0,01924 Grm. N = 14,49 % N.

Ber. für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO—NCH_3\\ |\\ NCH_3CO\end{matrix}\right.$: Gefunden:

N = 14,73 % 14,49 %.

Die Substanz ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, sublimirt unzersetzt. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160°—170° bleibt sie unverändert. Sie ist daher mit dem aus Benzoylenharnstoff durch Erhitzen mit Natrium und Jodmethyl erhaltenen Dimethylderivat identisch; dadurch ist der directe Beweis geliefert, dass das eine Methyl im Dimethylbenzoylenharnstoff die γ-Stellung einnimmt und an Stickstoff gebunden ist.

Darstellung der Monomethylverbindung II.

Erhitzt man o-Methylamidobenzamid mit der äquivalenten Menge Harnstoff auf dem Oelbade, bis die geschmolzene Masse wieder zu erstarren beginnt und kein Ammoniak mehr entweicht, so hinterbleibt ein dunkelbrauner Körper, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein in weissen Nadeln erhalten werden kann, jedoch, selbst durch Sublimation gereinigt, keinen genauen Schmelzpunkt besitzt.

Er beginnt bereits bei 138°—140° zu erweichen und ist bei 147°—148° vollkommen geschmolzen.

0,1168 Grm. Substanz gaben bei 23° u. 756 Mm. B. 16,9 Ccm. N = 0,01893 Grm. N = 16,20 % N.

Dieser Stickstoffgehalt entspricht dem einer Monomethylverbindung, welche mit der aus o-Amidobenzmethylamid und Harnstoff dargestellten Monomethylverbindung isomer ist, und als α-Methylbenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ |\\ N-CO\\ |\\ CH_3\end{cases}$ angesprochen werden muss.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, krystallisirt in weissen Nadeln, welche sich sehr leicht sublimiren lassen. Sie ist identisch mit der aus dem sauren Natriumsalz des Benzoylenharnstoffs dargestellten Monomethylverbindung, welche ebenfalls den Schmelzpunkt 147°—148° zeigt.

Ueberführung des α-Methylbenzoylenharnstoffs in Dimethylbenzoylenharnstoff.

Versetzt man α-Methylbenzoylenharnstoff mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons, so löst sich derselbe leicht zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Jodmethyl findet bereits in der Kälte unter Abscheidung von Jodnatrium Einwirkung statt. Dieselbe kann durch Erwärmen im Wasserbade oder im Rohr auf 100° beschleunigt werden. Die vom Jodnatrium abfiltrirte Lösung wird eingedunstet und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher durch seinen Schmelzpunkt, 151°, und seine sonstigen Eigenschaften leicht als Dimethylbenzoylenharnstoff erkannt werden kann. Es ist hierdurch auch die Stellung und Stickstoffbindung des zweiten Methyls im Dimethylbenzoylenharnstoff gegeben, und der Beweis geliefert, dass demselben die Formel $C_6H_4\begin{cases}CO-N-CH_3\\ |\\ N-CO\\ |\\ CH_3\end{cases}$ zukommt.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoylenharnstoff.

Erhitzt man Benzoylenharnstoff im Rohr mit zwei Molekülen Fünffach-Chlorphosphor in einer Lösung von Dreifach-Chlorphosphor auf 150°—160°, so färbt sich die Masse allmählich dunkelroth; beim Oeffnen der Röhren entweicht Salzsäuregas. Bringt man hierauf den Inhalt in eine gut ausgetrocknete Retorte und befreit ihn durch Destillation möglichst vollkommen vom überschüssigen Fünffach- und Dreifach-Chlorphosphor, sowie vom gebildeten Phosphoroxychlorid, so hinterbleibt eine dunkelrothe, anfangs flüssige Masse, welche bald krystallinisch erstarrt. Erhitzt man jetzt höher, am besten im Vacuum, so sublimirt dieselbe in Form langer, glänzender, schneeweisser Nadeln, welche sich in dem Hals der Retorte absetzen und letztere bald ganz erfüllen. Das auf diese Weise am leichtesten, wenn auch mit etwas Verlust, vollkommen rein erhaltene Reactionsprodukt schmilzt bei 115° und ist chlorhaltig.

1. 0,1713 Grm. Substanz gaben 0,0342 Grm. H_2O = 0,0038 Grm. H = 2,21 % H u. 0,3015 Grm. CO_2 = 0,0822 Grm. C = 47,87 % C.

2. 0,2384 Grm. Substanz gaben 0,0553 Grm. H_2O = 0,00613 Grm. H = 2,57 % H u. 0,4188 Grm. CO_2 = 0,114 Grm. C = 47,84 % C.

3. 0,2640 Grm. Substanz gaben bei 13° u. 762 Mm. B. 32,2 Ccm. = 0,0381 Grm. N = 14,43 % N.

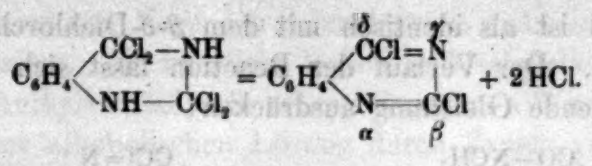
4. 0,1837 Grm. Substanz gaben 0,262 Grm. AgCl = 0,0648 Grm. Cl = 35,27 % Cl.

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel $C_8H_4N_2Cl_2$.

	Berechnet für $C_8H_4N_2Cl_2$:		Gefunden: 1	2.	3.	4.
C_8 =	15	48,24 % C	47,87	47,84	—	—
H_4 =	4	2,01 „ H	2,21	2,57	—	—
N_2 =	28	14,07 „ N	—	—	14,43	—
Cl_2 =	71	35,67 „ Cl	—	—	—	35,27
	199	99,99 %				

Der bei Entstehung dieses Chlorides vor sich gehende Process lässt sich durch folgende Gleichung darlegen:

I. $$C_6H_4\begin{matrix}CO-NH\\ |\\ NH-CO\end{matrix} + 2PCl_5 = C_6H_4\begin{matrix}CCl_2-NH\\ \\ NH-CCl_2\end{matrix} + 2POCl_3;$$

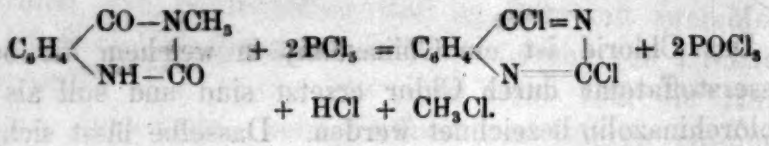
II. 

Das Chlorid ist ein Chinazolin, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt siud und soll als β-δ-Dichlorchinazolin bezeichnet werden. Dasselbe lässt sich, wie schon erwähnt, vollkommen rein am besten durch vorsichtige Sublimation erhalten. Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt unter theilweiser Verkohlung Zersetzung ein. Ohne Zersetzung lässt es sich nur aus wasserfreiem Benzol umkrystallisiren, worin es ziemlich leicht löslich ist. An der Luft verlieren die anfangs glänzenden, durchsichtigen Nadeln unter Abgabe von Chlor bald ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit. Mit Wasser geht die Zersetzung noch schneller vor sich, unter Zurückbildung von Benzoylenharnstoff und Salzsäure. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht ein Theil unzersetzt über, setzt sich jedoch in der Vorlage vollständig in Benzoylenharnstoff um. Rein, scheint das Chlorid etwas beständiger gegen Wasser zu sein, ist es jedoch mit Spuren von Fünffach-Chlorphosphor verunreinigt, so geht die oben erwähnte Rückbildung bedeutend rascher von statten. Es ist nie gelungen, nach dem Absaugen des Phosphoroxychlorids und Phosphortrichlorids durch Zersetzung des noch unveränderten Fünffach-Chlorphosphors mit Wasser das Chlorid zu erhalten. Stets entstand auf diese Weise ein chlorfreies oder nur schwach chlorhaltiges Produkt, welches dem Benzoylenharnstoff in allen Eigenschaften entsprach.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf γ-Methylbenzoylenharnstoff.

Erhitzt man γ-Methylbenzoylenharnstoff mit Fünffach-Chlorphosphor im Rohr auf 160°—170°, so findet nicht, wie man erwarten könnte, die Bildung eines einfach gechlorten Produktes statt, sondern es entsteht unter Abspaltung von Methyl das Dichlorid. Das Reactionsprodukt schmilzt bei 115°, und sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln, welche an der Luft unter Abgabe von Chlor ihren Glanz ver-

lieren und ist als identisch mit dem β-δ-Dichlorchinazolin zu betrachten. Der Verlauf der Reaction lässt sich demgemäss durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$C_6H_4\begin{cases}CO-NCH_3\\ |\\ NH-CO\end{cases} + 2PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}CCl=N\\ |\\ N-CCl\end{cases} + 2POCl_3 + HCl + CH_3Cl.$$

Darstellung des Dimethoxylchinazolins aus β-δ-Dichlorchinazolin.

Bringt man das Chlorid mit der berechneten Menge von 2 Molekülen Natriummethylalkoholat zusammen, so tritt bereits in der Kälte eine Reaction ein, welche durch Erwärmen am Rückflusskühler oder im Rohr auf höchstens 100° beendet werden kann. Es scheidet sich Chlornatrium ab, und die durch Filtration von demselben befreite Flüssigkeit ergiebt nach dem Abdunsten des Alkohols einen in schneeweisen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser leicht rein erhalten wird. Er schmilzt bei 66°.

1. 0.1463 Grm. Substanz ergaben 0,0695 Grm. H_2O = 0,00772 Grm. H = 5,27 % H u. 0,3337 Grm. CO_2 = 0,091 Grm. C = 62,20 % C.

2. 0,1347 Grm. Substanz ergaben 0,061 Grm. H_2O = 0,00677 Grm. H = 5,02 % H u. 0,3075 Grm. CO_2 = 0,0839 Grm. C = 62,28 % C.

3. 0,2214 Grm. Substanz ergaben 0,5132 Grm. CO_2 = 0,1399 Grm. C = 63,18 % C.

4. 0,1147 Grm. Substanz ergaben 0,2654 Grm. CO_2 = 0,0723 Grm. C = 62,91 % C.

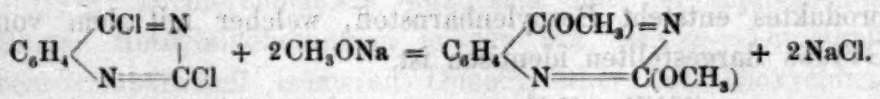
5. 0,2898 Grm. Substanz ergaben bei 13° u. 748 Mm. B. 35,8 Ccm. N = 0,04163 Grm. N = 14,36 % N.

Diese Zahlen ergeben die empirische Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_{10} = 120	63,15 %	C	62,20	62,28	63,18	62,91	—
H_{10} = 10	5,26 „	H	5,27	5,02	—	—	—
N_2 = 28	14,73 „	N	—	—	—	—	14,36
O_2 = 32	16,84 „	O	—	—	—	—	—
190	99,98 %						

Der Körper ist also isomer mit dem α-γ-Dimethylbenzoylenharnstoff. Er unterscheidet sich von demselben durch seinen

bedeutend niedriger liegenden Schmelzpunkt und seine Löslichkeitsverhältnisse. Er ist leicht löslich in Methylalkohol, noch leichter in Aethylalkohol, sehr schwer dagegen in Wasser, sodass er aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden kann. Auf diese Weise dargestellt, bildet er ein seideglänzendes Gewebe von langen Nadeln, welche etwas hygroskopisch sind und selbst nach langem Trocknen im Exsiccator noch einen schwachen Geruch nach Methylalkohol besitzen. In grösseren Krystallen erhält man diese Verbindung dadurch, dass man die alkoholische Lösung bis zu eben eintretender Trübung verdünnt und mehrere Tage stehen lässt. Um aus der Mutterlauge noch mehr von der Substanz zu gewinnen, muss man Sorge tragen, dass die Flüssigkeit nicht zu sehr concentrirt wird. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser zersetzt sich die anfangs unter Wasser zu einem Oel zusammengeschmolzene Masse unter Rückbildung von Benzoylenharnstoff. Dieses Verhalten, sowie die Differenz der Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse, unterscheiden die Dimethylverbindung ganz scharf von dem schon beschriebenen α-γ-Dimethylbenzoylenharnstoff. Ihre Isomerie lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass in der neuen Verbindung die beiden Methyle mit Sauerstoff verbunden sind, wofür auch die leichte Zersetzbarkeit beim Kochen mit Wasser spricht. Die Reaction geht demzufolge nach folgender Gleichung vor sich:



Die entstandene Dimethylverbindung ist als der Dimethyläther des β-δ-Dioxychinazolins zu bezeichnen. Die leichte Zersetzung des Aethers in wässeriger oder alkoholischer Lösung, welche bereits bei Wasserbadtemperatur vor sich geht, erklärt auch den Umstand, dass beim Erhitzen des Benzoylenharnstoffs und seiner Monomethylderivate mit Natrium und Jodmethyl nicht, wie nach analogen Reactionen[1]) zu erwarten war, zwei isomere Verbindungen entstehen, sondern einzig und allein der beständige α-γ-Dimethylbenzoylenharnstoff gebildet wird.

[1]) Vergl. Ber. 19, 828. Ref. (L. Knorr.)

Reduction des Chlorides.

Zur Reduction des Chlorides und eventuellen Darstellung des Chinazolins wurde Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung verwandt. Je 5—6 Grm. des Chlorides wurden mit der berechneten Menge von 4 Molekülen Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 180° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasserdampf destillirt. Aus der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten lange Nadeln von Benzoylenharnstoff ab. Weitere Versuche mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Erhöhung der Temperatur bis auf 250° ergaben nach der Destillstion mit Wasserdampf eine geringe Menge eines in Alkalien unlöslichen Körpers. Derselbe wurde in Aether gelöst und blieb nach dem Verdunsten des Aethers in Form gelblicher Oeltropfen zurück. Die salzsaure Lösung derselben gab mit Platinchlorid einen braunrothen, sich bald zersetzenden Niederschlag, dessen Menge jedoch trotz angewandter grösserer Quantitäten von Dichlorchinazolin zur Untersuchung nicht ausreichend war.

Zusammenstellung der Resultate.

Durch Zusammenschmelzen von o-Amidobenzamid und Harnstoff, sowie durch Behandeln von o-Amidobenzamid mit Chlorkohlensäureäther und nachheriges Erhitzen des Reactionsproduktes entsteht Bezoylenharnstoff, welcher mit dem von Griess dargestellten identisch ist.

I. $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!CO = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NH-CO\end{cases} + 2NH_3;$

II. a) $2\,C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH_2\end{cases} + ClCO_2C_2H_5 = C_6H_4\begin{cases}CO-NH_2\\NHCO_2C_2H_5\end{cases}$

$+ C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NH_2\end{cases}, HCl,$

b) $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCO_2C_2H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NH-CO\end{cases} + C_2H_5OH.$

Durch Zusammenschmelzen von o-Amidobenzmethylamid mit Harnstoff und o-Methylamidobenzamid mit Harnstoff ent-

stehen zwei analog zusammengesetzte, isomere Anhydroverbindungen, der γ-Methylbenzoylenharnstoff: $C_6H_4\begin{cases}CO-NCH_3\\NH-CO\end{cases}$ und der α-Methylbenzoylenharnstoff: $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NCH_3-CO\end{cases}$:

III. $$C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NH_2\end{cases} + \begin{cases}H_2N\\H_2N\end{cases}CO = C_6H_4\begin{cases}CO-NCH_3\\NH-CO\end{cases} + 2NH_3;$$

IV. $$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCH_3\end{cases} + \begin{cases}H_2N\\H_2N\end{cases}CO = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NCH_3-CO\end{cases} + 2NH_3.$$

Sowohl der Benzoylenharnstoff wie auch seine Monomethylderivate geben, mit den entsprechenden Mengen alkoholischen Natrons und Jodmethyl erhitzt, dieselbe Dimethylverbindung, den α-γ-Dimethylbenzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-NCH_3\\NCH_3-CO\end{cases}$.

Mit Fünffach-Chlorphosphor im Rohr erhitzt, geben Benzoylenharnstoff wie auch γ-Methylbenzoylenharnstoff, dasselbe Dichlorid, welches als ein Abkömmling des Chinazolins und zwar als β-δ-Dichlorchinazolin aufzufassen ist:

$$C_6H_4\begin{cases}CCl=N\\N=CCl\end{cases}.$$

Das Dichlorchinazolin setzt sich mit der äquivalenten Menge Methylalkoholnatron in den mit dem α-γ-Dimethylbenzoylenharnstoff isomeren Dimethyläther des Dioxychinazolins um:

$$C_6H_4\begin{cases}C(OCH_3)=N\\N=C(OCH_3)\end{cases}.$$

Derselbe lässt sich durch Erhitzen nicht in die isomere Verbindung überführen. Die Base selbst durch Reduction des Chlorides darzustellen ist bis jetzt nicht gelungen, ein Umstand, welcher wohl der leichten Zersetzbarkeit des Chinazolins wie auch des Chlorides zuzuschreiben ist.

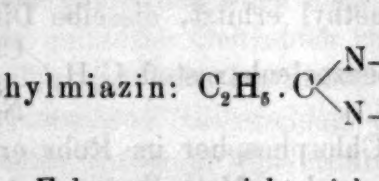
Chemische Constitution des Kyanäthins und ähnlicher Verbindungen;

von

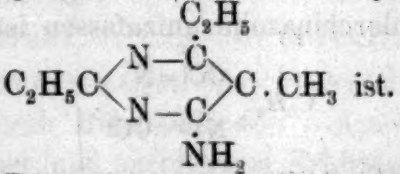
E. von Meyer.

(Vorläufige Notiz.)

Die seit längerer Zeit von mir gehegte Ansicht[1]), dass Kyanäthin und analoge Verbindungen Abkömmlinge eines Diazins, entweder des Piazins oder des Miazins[2]) seien, habe ich jetzt experimentell zu prüfen und eindeutig zu befestigen vermocht. Die sogen. Oxybase des Kyanäthins, aus diesem durch Ersatz von Amid (NH_2) mittelst Hydroxyl (OH) hervorgehend, bildet sich nämlich auch durch Condensation gleicher Moleküle Propionamidin und α-Propionylpropionsäureäther. Hieraus darf man schliessen, dass jene Verbindung:

Oxymethyldiäthylmiazin:  ist.

Als unabweisbare Folgerung ergiebt sich die Ansicht, dass Kyanäthin das entsprechende Amido-Methyldiäthylmiazin:



Das von A. Pinner aus Acetamidin und Acetessigäther vor einigen Jahren gewonnene „Oxydimethylpyrimidin“[3]) ist nichts anderes, als die Oxybase des Kyanmethins[4]), wie sich durch sorgsame Vergleichung der auf beiderlei Art erhaltenen Körper gezeigt hat.

So hat die schöne, von Pinner entdeckte Reaction zwischen Amidinen und Acetessigäther zur Lösung der Frage nach der Constitution einer grossen Körperclasse, deren ältester Repräsentant das Kyanäthin war, entscheidend beigetragen. — In Kürze soll die hier berührte Frage an der Hand zahlreicher Thatsachen näher erörtert werden.

Leipzig, 11. Februar 1889.

---

[1]) Vergl. Chemikerzeitung 1888, Nr. 79.

[2]) O. Widman's zweckmässige Benennungsweise für Pyridin und stickstoffreichere Körper (dies. Journ. [2] 38, 189 ff.) soll hier benutzt werden.

[3]) Ber. 1885, S. 2847.

[4]) Dies. Journ. [2] 29, 131.

Ueber Benzylacetat und ähnliche Körper, insbesondere ihr Verhalten gegen Chlor und Brom;

von

Ed. Seelig.

Ueber das Verhalten der Ester gegen Halogene ist schon mehrfach gearbeitet worden. So entstehen nach Schützenberger[1]) aus Aethylacetat und Brom bei gewöhnlicher Temperatur gleichzeitig zwei verschiedene Bromadditionsprodukte, von denen das eine im Vacuum destillirbare die Zusammensetzung $(CH_3CO_2C_2H_5)_2Br_3$ besitzt, das andere im Rückstand bleibende der Formel $CH_3CO_2C_2H_5Br_2$ entspricht. — Beim Erhitzen von Aethylacetat mit 4 Atomen Brom auf 160° dagegen entstehen[2]) Aethylbromid, etwas gebromtes Aethylbromid, etwas $CHBr_2CO_2C_2H_2Br_3$ und ferner noch Dibromessigsäure.

Einen Dibromessigäther von der etwas fraglichen Constitution $CH_2BrCO_2CHBrCH_3$ gelang es Kessel[3]) durch Bromirung des α-Chloräthylacetates $CH_3CO_2CHClCH_3$ zu gewinnen, welches bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Aethylaldehyd entsteht. Bei kräftiger Behandlung mit Brom wurden ferner noch höhere Bromderivate bis zu einem Hexabromessigäther erhalten, für welche beifolgende Constitutionsformeln wahrscheinlich gemacht wurden[4]):

Tribromessigäther . . .	$CH_2BrCO_2CHBrCH_2Br$
Tetrabromessigäther . .	$CH_2BrCO_2CHBrCHBr_2$
Pentabromessigäther . .	$CH_2BrCO_2CBrCHBr_2$
Hexabromessigäther . .	$CH_2BrCO_2CBr_2CBr_3$.

Bei der Einwirkung von Chlor in der Kälte auf Aethylacetat beobachtete Malaguti[5]) zunächst lebhafte Absorption unter starker Erwärmung; im späteren Verlauf dann Entwicklung von Salzsäure und Aethylchlorid und Bildung von Dichlor-

[1]) Ber. 1873, S. 171.
[2]) Carius, Ber. 1870, S. 336; Steiner, das. 1874, S. 506.
[3]) Ber. 1878, S. 1919. [4]) Das. 1878, S. 1925, 1926.
[5]) Ann. Chim. [2] 70, 374.

acetat, an dessen Stelle bei fortgesetzter Chlorirung Tri-, Tetra-, Penta- und zuletzt Octosubstitutionsprodukte traten. Von Schillerup (Limpricht)[1]) wurde das Auftreten von Monochloräthylacetat bei unmittelbarer Chlorirung wahrscheinlich gemacht.

Als fassbare Produkte wurden bei der Chlorirung von Methylacetat durch Henry[2]) sowie Malaguti und Cloez[3])

Monochlormethylacetat	$CH_3CO_2CH_2Cl$
Dichlormethylacetat	$CH_3CO_2CHCl_2$
Trichlormethylacetat	$CH_3CO_2CCl_3$

nachgewiesen.

Ein Perchloressigsäuremethyläther, der ebenfalls schon dargestellt wurde[4]), soll merkwürdiger Weise identisch mit Perchlorameisensäureäthyläther sein.

Voraussichtlich wird von der Einwirkung von Chlor auf Essigäther also zunächst das Alkoholradical betroffen, doch hat man bisher das bei 121,5° siedende α-Chloräthylacetat $CH_3CO_2CHClCH_3$ ausschliesslich durch Behandeln von Methylaldehyd mit Acetylchlorid, das bei 145° siedende β-Chloräthylacetat $CH_3.CO_2CH_2CH_2Cl$ ebenso ausschliesslich durch Behandeln von Glycolacetin $CH_3CO_2CH_2CH_2OH$ mit Salzsäure dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bei Temperaturen von 100°—120° wird α-Chloräthylacetat von Chlor nicht angegriffen.

Unter Zusatz von Jod jedoch nimmt es nach Kessel[5]) bei 120° zwei weitere Chloratome auf. Das erhaltene Trichlorderivat war allerdings nicht unzersetzt destillirbar, daher nicht entsprechend zu reinigen, besitzt aber nach Kessel's Vermuthung die Constitution $CH_3CO_2CHCl.CHCl_2$.

Da von der Sauerstoffbindung des Alkoholradicals an sich schon ein abschwächender Einfluss auf die Affinität des die Bindung vermittelnden Kohlenstoffs zu Wasserstoff zu erwarten ist[6]), so liegt es nahe, anzunehmen, dass auch im Aethylacetat

---

[1]) Ann. Chem. 111, 131. Vergl. auch Ber. 1877, S. 1995.
[2]) Ber. 1873, S. 740.
[3]) Ann. Chem. 32, 49.
[4]) Kekulé's Lehrbuch d. org. Chemie 1, 583.
[5]) Ber. 1877, S. 1999.
[6]) Vergl. Michael dies. Journ. [2] 35, 93.

zunächst α-Wasserstoff durch Chlor substituirt wird und nun erst allenfalls β-Wasserstoff, so dass sich also für den Eintritt von Chlor in Aethylacetat beifolgende Reihenfolge ergeben würde: $CH_3CO_2\overset{1}{C}H.H.\overset{2}{C}H.\overset{3}{H}H$, während die Wirkungsweise von Brom mit folgendem Schema wiederzugeben wäre:

$$\overset{2}{C}HHHCO_2\overset{1}{C}H\overset{5}{H}.\overset{3}{C}H\overset{4}{H}\overset{6}{H}.$$

Die Constitution des Kessel'schen Dibromessigäthers ist übrigens nicht zweifellos erwiesen. Die Umsetzungsweise mit Alkohol spricht für, diejenige mit Wasser und wässrigem Ammoniak gegen dieselbe, so dass immerhin auch nachverzeichnete Reihenfolge möglich wäre: $\overset{6}{C}HHHCO_2\overset{1}{C}H.H\overset{5}{C}H\overset{2}{H}\overset{3}{H}\overset{4}{H}$.

Ester sind nun zugleich Aether und Ketone, weshalb es nicht auffallen kann, dass auch die Chlorirung des Aethyläthers einen diesem letztern Schema entsprechenden Verlauf nimmt. Die Reihenfolge der unmittelbar einzuführenden Chloratome ist bei diesem nachgewiessener Massen[1]) folgende:

$$C_2H_5O\overset{1}{C}H\overset{5}{H}.\overset{2}{C}H\overset{3}{H}\overset{4}{H}.$$

Ueber den Einfluss der Phenylgruppe in Aethern hat Sintenis[2]) gearbeitet. Trocknes Chlor, in der Kälte auf Benzyläther einwirkend, vermag keine Substitution von Wasserstoff zu bewirken, sondern veranlasst Spaltung in Aethylchlorid, Benzaldehyd und Salzsäure.

$$C_6H_5CH_2OC_2H_5 + Cl_2 = C_2H_5Cl + C_6H_5COH + HCl$$

Der Angriffspunkt für das Chlor ist hier jedenfalls das CH_2, auf das, nach V. Meyer[3]), die Phenylgruppe von ähnlichem Einfluss ist, wie z. B. in Malon- und Acetessigsäureester die Carbonylgruppe. Es wird also voraussichtlich zunächst ein Wasserstoff durch Chlor ersetzt unter Bildung der sofort in ihre diesbezüglichen Componenten zerfallenden Verbindung: $C_6H_5C\overset{HCl}{\underset{OC_2H_5}{}}$. In Gegenwart von Jod entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Benzyläthyläther Aethyljodid und gechlorte Benzoësäuren (Mono- und Di-).

---

[1]) Vergl. Beilstein's Handb. 2. Aufl. 1, 295.
[2]) Ann. Chem. 161, 330.
[3]) Ber. 1887, S. 535.

Höhere Temperatur ändert Nichts an der Wirkungsweise des Chlors, nur wird durch Einwirkung auf siedenden Aether statt Benzaldehyd Benzoylchlorid gebildet.

$$C_6H_5COH + Cl_2 = C_6H_5COCl + HCl.$$

Benzylphenyläther dagegen zerfällt mit Chlor in der Kälte in Trichlorphenol und Benzylchlorid.

Mit einem wie mit drei Molekülen Brom verläuft die Reaction ganz ähnlich, wie mit Chlor. Es entsteht Mono-, resp. Tribromphenol und Benzylbromid.

$$C_6H_5CH_2OC_6H_5 + 2Br = C_6H_5CH_2Br + C_6H_4BrOH.$$

Leider fehlt es an diesbezüglichen Versuchen über gemischte Aether in der Fettreihe, um den Einfluss einer Verschiedenheit der Alkyle eingehender zu verfolgen.

Auch zwischen Estern und aromatischen Kohlenwasserstoffen scheinen nun für das Verhalten gegen Halogene Beziehungen zu existiren, worauf im Laufe der Untersuchung namentlich das Verhalten von Benzylacetat aufmerksam machte, indem auch dieses, analog wie Toluol, verschiedene Umsetzungen eingeht, je nachdem es in der Kälte oder bei Siedetemperatur mit Halogen behandelt wird (vergl. weiter unten).

Es wird ferner bei Methylbenzol (Toluol) sowie Aethyl-, Propyl- und Butylbenzol nach Radziszewski[1]) und Schramm[2]) im Sonnenlicht oder bei höherer Temperatur ausschliesslich die Seitenkette von der Halogenirung betroffen und zwar bewerkstelligt sich unter Zuhilfenahme von Sonnenlicht der Eintritt der Bromatome nach beifolgendem Schema:

Für Aethylbenzol $C_6H_5\overset{1}{C}H\overset{2}{H}CH_3$[3])

„ Propylbenzol $C_6H_5\overset{1}{C}H\overset{2}{H}CH_2CH_3$.[4])

Bedeutend schwächer als die Wirkung von Sauerstoff ist die der Siedetemperatur[5]), liefert auch unreineres Produkt und voraussichtlich α- wie β-Derivat zu gleicher Zeit.

---

[1]) Ber. 1873, S. 498. [2]) Das. 1885, S. 608.

[3]) Schramm, Ber. 1885, S. 350. [4]) Schramm, das. 1885, S. 1275.

[5]) Schramm, Wien. Mon. 1887, S. 95, 389. Derselbe Grad der Chlorirung von Aethylbenzol, welcher sich im Sonnenlicht in Zeit von einer Stunde 20 Minuten erledigt, erfordert bei Siedetemperatur 6—7 Stunden, was bei der durch die Nachbarschaft der Phenylgruppe verstärkten

Wird zur weiteren Bromirung in der Wärme reines im Sonnenlicht dargestelltes α-Monobromderivat verwendet, so begiebt sich nach Schramm das nächst eintretende Bromatom ausschliesslich in die β-Stellung zu ersterem, entsprechend dem beistehenden Schema:

Aethylbenzol $C_6H_5\overset{1}{C}H.H.\overset{2}{C}HHH$

Propylbenzol $C_6H_5\overset{1}{C}H.H.\overset{2}{C}H.H.CH_3$.

Ob sich das Chlor in Betreff der Reihenfolge der eintretenden Atome ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten von Brom befindet, ist noch nicht bestimmt erwiesen. Im Sonnenlicht aber begiebt sich das zuerst eintretende Chloratom ebenfalls zunächst in α-Stellung.[1]) In der Kälte und unter Abschluss von Licht dagegen bromiren sich die homologen Benzole nach Schramm[2]) ausschliesslich im Kern.

Dass dies für Chlor nicht giltig ist, habe ich nachgewiesen.[3]) Einseitliche Chlorirung des Kerns ist nur unter Zuziehung der sogen. Chorüberträger möglich. Während also bei Chlorirung von α-Chloräthylacetat Jod nur die Wirkung des Chlors an sich zu verstärken, nicht aber die Art und Weise dieser Wirkung zu beeinflussen scheint[4]), wirken bei Toluol die Chlorüberträger ausschliesslich auf die Chlorirung des Kerns hin.

Mit Rücksicht auf vorstehende Beziehungen war es mir von Interesse, das Verhalten von Benzylacetat gegen Chlor und Brom, sowie den Einfluss von Eisenchlorid — des einzigen Chlorüberträgers, der beifolgend in Anwendung kam — näher zu untersuchen. Daran schlossen sich Analogiearbeiten über Parabrombenzylacetat, Aethylbenzoat, Aethylacetat, Phenylacetat, sowie einige Controlversuche über das Verhalten von Toluol.

Neigung des fetten Halogens, mit dem eigenen Wasserstoff in Wechselwirkung zu treten, doppelt bedenklich ist. Bei Acetophenon dagegen beschleunigt Sonnenlicht die unter allen Umständen in gleichem Sinne verlaufende Einwirkung um etwa das Vierfache. H. Gautier, Compt. rend. 1887, 104, 1719; Wied. Beibl. 1887, S. 779.

[1]) Schramm, Wien. Mon. 1887, S. 95. 389.

[2]) Schramm, Ber. 1885, S. 1273.

[3]) Ann. Chem. 237, 176.

[4]) Vergl. Ber. 1877, S. 1999.

Ausser Obigem ist von Aethylacetat auch noch bekannt, dass es sich mit einem wie mit zwei Molekülen Titanchlorid zu gut krystallisirten Verbindungen vereinigt[1]), ist ferner von Aethylbenzoat ebenso wie von andern Estern bekannt, dass es mit Aluminiumchlorid (und Bromid) unter beträchtlicher Erwärmung eine krystallinische, durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegbare Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5CO_2C_2H_5AlCl_3$ eingeht[2]), welche jedoch keine halogenübertragende Wirkung auf Benzol äussern soll, wenngleich Aluminiumchlorid sonst als Chlorüberträger gilt.

Mit Brom allein zerfällt Aethylbenzoat[3]) beim Erhitzen auf 170°—270° in Benzoësäure und Aethylenbromid.

Dass auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen molekulare Verbindungen mit Aluminiumchlorid existiren, hat Gustavson[4]) durch Isolirung von $(C_6H_6)_3AlCl_3$ für Benzol erwiesen; derselbe hat auch die entsprechende Verbindung des Toluols $(C_7H_8)_3AlCl_3$ dargestellt.

Von Benzol ist ferner noch bekannt, dass es beim Behandeln mit 1 Mol. Brom höchstens bis zu 50% Monobrombenzol giebt, indem das letztere mit dem Brom eine molekulare Verbindung bildet.[5]) Ein Einfluss des Sonnenlichtes auf dieses Verhalten war nicht zu beobachten.

Ersatz von fettem Halogen durch Säuregruppen.

Als ich behufs Darstellung von Benzylacetat einige Versuche in zugeschmolzenen Röhren in Ausführung brachte und dabei frisch geschmolzenes Kaliumacetat, sowie frisch über Kalk destillirten Alkohol verwendete, war unter fast gleichen Umständen (1 Theil Benzylchlorid, 1 Theil Kaliumacetat, 2 Theile Aethylalkohol) um so mehr Benzylalkohol (Siedepunkt 198°) und um so weniger Benzylacetat (Siedepunkt 210°) gebildet, je höhere Temperaturgrade (100°—150°) in Anwendung gekommen waren.

---

[1]) Demarçay, JB. 1873, S. 515.
[2]) Gustavson, Ber. 1880, S. 157.
[3]) Ann. Chem. 133, 200.
[4]) Ber. 1878, S. 2151. [5]) Das. 1875, S. 1287.

Ausserdem war immer das Auftreten von Aethylacetat, und bei einem dieser Versuche unverkennbar auch das von Benzyläthyläther, zu verzeichnen gewesen. Ich schloss hieraus zunächst auf eine abspaltende Wirkung des Alkaliacetates auf die Acetylgruppe und erzielte in der That durch Erhitzen von Benzylacetat mit käuflichem absolutem Alkohol und wasserfreiem Natriumacetat auf 160° vollständige Umwandlung in Benzylalkohol, wogegen Aethylalkohol allein unter gleichen Umständen keine Wirkung äusserte. — Es erklärt sich die abspaltende Wirkung von Alkaliacetat auf die Acetylgruppe des Benzylacetats mit der Neigung von Alkaliacetat, saure Salze zu bilden, was auch schon in der bei Zusatz von Eisessig zu Alkaliacetat zu beobachtenden, sehr beträchtlichen Erwärmung seinen Ausdruck findet.

Auf Kosten der Acetylgruppe im Benzylacetat würde diese Bildung saurer Alkaliacetate allerdings das Vorhandensein entsprechender Mengen von Wasser voraussetzen. Das Auftreten von Benzyläthyläther bei obigem Versuch dürfte übrigens kaum anders als mit einer unmittelbaren Wechselwirkung von Benzylchlorid und Aethylalkohol zu erklären sein.

$$C_6H_5CH_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_5CH_2OC_2H_5 + HCl.$$

Durch das Alkaliacetat würde die freiwerdende Salzsäure gebunden unter Freiwerden von Essigsäure, welche ihrerseits nun Bildung von Aethylacetat unter Abscheidung von Wasser veranlassen würde.

$$C_2H_4O_2 + C_2H_6O = C_2H_3O_2C_2H_5 + H_2O.$$

In der That erzielt man nach kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylchlorid in der erkalteten Lösung starke Chlorreaction mit alkoholischem Silbernitrat, während die ursprüngliche Lösung unter gleichen Umständen fast gar nicht reagirt. An Wasser dürfte es also nicht fehlen.

Bei der Langsamkeit, mit der sich die Umsetzung des Alkaliacetates mit dem Benzylchlorid vervollständigt, erscheint sonach die Anwendung eines an sich schon so reactionsfähigen Lösungsmittels, wie es der Alkohol ist, als verfehlt. Derselbe bedingt nach Obigem auch immer die Gegenwart von Aethylacetat und von Feuchtigkeit, welch letztere Benzylchlorid in Benzylalkohol überzuführen vermag, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2Cl + H_2O = C_6H_5CH_2OH + HCl.$$

Die Salzsäure kann dann in gleicher Weise wie oben zur Bildung von Wasser Verwendung finden. Damit erklärt sich also das stete Auftreten von Aethylacetat. Es erklären sich ferner damit auch die von Demole[1]) beobachteten Umsetzungsweisen von Aethylenbromid mit Kaliumacetat, wobei meistentheils sogar wasserhaltiger Alkohol als Lösungsmittel in Verwendung kam.

Diesen Eventualitäten lässt sich dadurch begegnen, dass man statt Alkohol Eisessig als Lösungsmittel in Anwendung bringt, welcher an sich schon eine Gewähr gegen Abspaltung der Acetylgruppe eröffnet, ausserdem auch mit seinem sehr bedeutenden Lösungsvermögen für Kalium- wie Natriumacetat die Verwendung des einen wie andern in gleicher Weise, sowie thunlichste Einschränkung der erforderlichen Flüssigkeitsmengen gestattet, und sich ferner noch durch seine höhere Siedetemperatur empfiehlt.

Gewöhnlich wurde 20—30 Stunden im Oelbad und am Rückflusskühler, dem ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt war, auf Siedetemperatur erhitzt, der Eisessig sodann bis zu einer Temperatur des entweichenden Dampfes von 140° abdestillirt und für eine neue Darstellung zurückgestellt. Aus dem Rückstand kam beim Versetzen mit Wasser das Benzylacetat zur Abscheidung und wurde durch nochmaliges kräftiges Durchschütteln mit Wasser gewaschen. Die Quantität des noch feuchten Rohproduktes war bei Verwendung von früher schon in Anwendung gebrachtem Eisessig eine theoretische.

Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch dreimaliges Fractioniren gereinigt, ergab sich eine zwischen 208°—212° aufgefangene und als reines Benzylacetat betrachtete Fraction, deren Gehalt an reactionsfähigem Chlor, nachweisbar durch Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung, bei Verwendung eines Ueberschusses von Natriumacetat (150 Grm. Benzylchlorid, 110 Grm. Natriumacetat statt 97,6 Grm., 200 Grm. Eisessig) sich als sehr gering, wenn nicht fraglich erwies. Bei einem mit 150 Grm. Benzylchlorid, 97,6 Grm. (berechnete Menge) geschmolzenem Natriumacetat und 200 Grm. Eisessig

[1]) Ann. Chem. 177, 49.

angesetzten Versuch, welcher nach 25 stündigem Kochen ein von 200° ab siedendes Rohacetat und von Fraction 208° bis 212° nach dreimaligem Fractioniren 78 % der Theorie geliefert hatte, ergab letztere mit alkoholischem Silbernitrat noch merkliche Reaction auf Benzylchlorid, und noch beträchtlicher war diese Reaction in dem Vorlauf, den dieselbe überhaupt immer zeigte, eine Fatalität, die mit einem geringen dissociirenden Einfluss des Eisessigs auf das Chlornatrium in Zusammenhang gebracht werden musste, indem der Versuch lehrte, dass selbst reinem Benzylacetat durch Kochen mit Chlornatrium und Eisessig Chlorreaction ertheilt wurde. Ob sich durch beträchtlichen Ueberschuss an Natriumacetat oder sonstige Abänderung der Versuchsbedingungen diesem Misstand ausreichend hätte begegnen lassen, kam nicht erschöpfend zur Erledigung.

Um dieses Verfahren behufs Einführung von Alkyl in die Carboxylgruppe durch Anwendung auf Aethylenbromid zu prüfen, wurden 37 Grm. des letzteren mit 50 Grm. Natriumacetat (statt wie berechnet 33 Grm.) und 100 Grm. Eisessig 30 Stunden lang am Rückflusskühler und im Oelbad zum Sieden erhitzt. Durch Abdestilliren bis zu 140° des entweichenden Dampfes wurde die Hauptmenge des Eisessigs entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Sodalösung neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, gab beim Rectificiren eine constant bei 186° übergehende Flüssigkeit, deren Siedepunkt also genau mit dem des Aethylenacetats übereinstimmt.

Bei einer zweiten Darstellung kamen auf 74 Grm. Aethylenbromid 80 Grm. Natriumacetat (statt 65,5 Grm.) und 200 Grm. Eisessig, mit denen 35 Stunden gekocht wurde. Nach dem Erkalten war abfiltrirt, der Filterrückstand mit etwas Eisessig nachgewaschen, Filtrat sodann unter Eintheilung in Fractionen bis zu 160° abdestillirt worden. Der Rückstand mit Aether extrahirt, lieferte ein ätherisches Filtrat, aus dem beim Fractioniren ausser den zwischen 140°—170° übergehenden Antheilen eine zwischen 170°—187° aufgefangene Hauptfaction erhalten wurde. Durch weiteres dreimaliges Fractioniren wurden schliesslich 44 Grm. einer bei 170°—187°, 4 Grm. einer bei 145° bis 170° übergegangenen Fraction erhalten, wogegen 74 Grm. Aethylenbromid 57 Grm. Aethylenacetat, resp. 41 Grm. Acetin

hätten erwarten lassen. Eine Verbrennung von Fraction 170° bis 187° deutete ziemlich beträchtliche Mengen Acetin (Siedepunkt 182°) an, was 140° als obere Temperaturgrenze für das erstmalige Abdestilliren rathsamer erscheinen lässt, als 160°.

Die Abspaltung der Acetylgruppe aus den Acetylderivaten des Glycols bewerkstelligt sich leicht. Schon durch einfaches Kochen mit 91 prozent. Alkohol eliminirte Demole[1]) die eine Acetylgruppe aus Aethylenacetat. Die andere kann nach Erlenmeyer[2]) durch Kochen mit viel Wasser, oder durch Kochen nit Barythydratlösung[3]) entfernt werden.

Von mir wurde auch mit Erfolg eine Abspaltung mittelst wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung versucht. 15 Grm. von Fraction 170°—187°, 8 Grm. geschmolzenes Natriumacetat, 25 Grm. absoluten Alkohols einige Stunden auf 160° erhitzt, nach dem Erkalten sodann der Vorschrift von Erlenmeyer gemäss mit 25 Grm. Aether vermischt und durch Filtriren von dem ausgeschiedenen Natriumacetat befreit, lieferten beim Rectificiren nahezu 6 Grm. von Fraction 190° bis 195°, wogegen 6,8 Grm. Glycol zu erwarten gewesen wäre.

Alkoholisches Alkali spaltet das Acetyl schon bei gewöhnlicher Temperatur ab. Bei dem Versuch jedoch, mittelst alkoholischen Natrons das Natriumacetat auf Kosten des Acetyls im Aethylenacetat zur Entstehung, und nunmehr als Abspaltungsmittel zur Wirkung zu bringen, gestaltete sich die Ausbeute nicht ganz so gut, wie in obigem Fall, trotzdem nur $^1/_3$ der theoretisch für die Verseifung erforderlichen Natronmenge in Anwendung gekommen, und diese nicht in fester Form, sondern in Alkohol gelöst, mit dem Aethylenacetat vereinigt worden war. Bestätigende Versuche stehen übrigens noch aus.

Zur Verseifung von Benzylacetat dagegen eignet sich das schon von Cannizzaro[4]) empfohlene alkoholische Kali sehr gut. 100 Grm. Benzylacetat mit 200 Grm. Kalilauge, welche 40 Grm. kaustisches Kali (statt wie berechnet 37 Grm.) enthält, am Rückflusskühler gekocht, lieferten nahezu theoretische Ausbeute an rohem Benzylalkohol, welcher nach dem Ab-

[1]) Ann. Chem. 177, 49. [2]) Das. 192, 249. [3]) Das. 192, 246.
[4]) Ann. Chem. 88, 129.

destilliren des Aethylalkohols (das durch einen trocknen Kohlensäurestrom vervollständigt wird) aus dem Rückstande mit Benzol extrahirt worden war. Das Benzol hat vor dem von R. Meyer[1]) in Vorschlag gebrachten Aethyläther den Vorzug, dass es dem Lösungsvermögen des Benzylalkohols für essigsaures Kali besser entgegenwirkt. Die durch dreimaliges Fractioniren erhaltene Fraction 196°—200° kann als reiner Benzylalkohol betrachtet werden.

Bei 20 stündigem Erhitzen von Benzylacetat auf 80° bis 90° mit starkem Ueberschuss an flüssigem Ammoniak in eiserner Birne wurde Benzylalkohol erhalten. Es entspricht diese Umsetzung mit Ammoniak derjenigen von Aethylacetat, welch letztere auch schon zur Darstellung von Acetamid Verwendung gefunden hat.

$$C_2H_3O_2CH_2C_6H_5 + NH_3 = C_2H_3ONH_2 + C_6H_5CH_2OH.$$

Nach Baubigny[2]) lag allerdings noch die Möglichkeit offen, dass Acetamid seinerseits wieder auf den Benzylalkohol unter Bildung von Benzylamin und Essigsäure wirken könne.

$$C_6H_5CH_2OH + C_2H_3ONH_2 = C_6H_5CH_2NH_2 + C_2H_4O_2.$$

Doch war bei stärkerem Erhitzen des obigen Gemisches in der eisernen Birne Condensation eingetreten, kein Benzylamin gebildet.

Mit den Halogenen giebt Benzylalkohol — wie bekannt — Aldehyd[3]), soweit durch die frei werdende Halogenwasserstoffsäure der Benzylalkohol nicht in Benzylchlorid, resp. Bromid verwandelt wird.

Einwirkung von Chlor auf Benzylacetat.

Beim Einleiten von Chlor in Benzylacetat von gewöhnlicher Temperatur wurden von 115 Grm. des letzteren nur 20 Grm. Chlor aufgenommen. Das Benzylacetat war so gut wie unverändert. Bei Temperaturen von 130°—140° beginnt

---

[1]) Ber. 1881, S. 2894.

[2]) Handb. von Beilstein, 2. Aufl. 1, 894.

[3]) Ueberhaupt scheinen sich für Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden die Halogene sehr gut zu eignen. Vergl. auch E. Fischer, Ber. 1887, S. 3385.

sich das mit Chlor gesättigte und dadurch grünlich gefärbte Benzylacetat zu entfärben. Es findet Umsetzung statt. Dementsprechend wurde in der Folge die Behandlung mit Chlor bei einer Temperatur von 150°—170° vorgenommen.

Die Chlorirung geht, übereinstimmend mit der Chlorirung des Toluols in der Seitenkette, sehr langsam von Statten und lässt sich durch Verstärkung des Chlorstroms nicht gut beschleunigen. Das Gewicht veränderte sich trotz lebhaften Abrauchens wenig. Durch längeres Behandeln mit Chlor wurden aus 27 Grm. Benzylacetat 17 Grm. Benzoylchlorid (Fraction 190°—200°), entsprechend 68% der Theorie, und ca. 35% der Theorie an Acetylchlorid, das sich in abgekühlter Vorlage verdichtet hatte, erhalten. Das Benzoylchlorid zeigte einen Gehalt von 24,25% Chlor (beim Behandeln mit alkoholischem Silbernitrat) statt 25,26%, wie zu erwarten.

Ausser Benzoylchlorid und Acetylchlorid kam etwas unzersetztes Benzylacetat, kamen ferner höher siedende Produkte in Betracht. Die Wirkungsweise des Chlors wäre demnach folgende:

$$C_2H_3O_2CH_2C_6H_5 + 4Cl = C_2H_3OCl + C_6H_5COCl + 2HCl.$$

Dass sich übrigens aus dem alkoholischen (basischen) Bestandtheil von Benzylacetat ganz unmittelbar ähnliche Umsetzungsprodukte ableiten sollten, wie aus dem sauren, ist kaum anzunehmen. Auch haben Henry[1]) sowie früher Malaguti und Cloez[2]) aus dem bei Einwirkung von Chlor auf Methylacetat erhaltenen Produkt im alkoholischen Radical substituirte Methylacetate darzustellen vermocht. Henry machte dann noch die Beobachtung, dass Monochlormethylacetat mit Wasser in Methylaldehyd, Essigsäure und Salzsäure zerfalle. Dass Benzaldehyd durch Chlor bei höherer Temperatur leicht in Benzoylchlorid verwandelt wird, ist bekannt. Es liegt deshalb nahe, auch bei Benzylacetat zunächst Substitution durch Chlor im Alkoholradical unter sofortigem Zerfall in das dem Säureradical entsprechende Säurechlorid und in den dem Alkoholradical entsprechenden Aldehyd anzunehmen, welch' letzterer erst das dem Alkoholradical entsprechende Säurechlorid liefern würde.

[1]) Ber. 1873, S. 740.
[2]) Ann. Chem. 32, 49.

$$C_2H_3O_2CH_2C_6H_5 + 2Cl = C_2H_3O_2CHClC_6H_5 + HCl$$
$$C_2H_3O_2CHClC_6H_5 = C_2H_3OCl + C_6H_5COH$$
$$C_6H_5COH + 2Cl = C_6H_5COCl + HCl.$$

Die stets auftretenden nicht unbeträchtlichen höher siedenden Produkte wurden nicht untersucht.

Sublimirtes Eisenchlorid äusserte auf mit Chlor gesättigtes Benzylacetat keine Wirkung. Gröbere Stücke desselben mit frischem Benzylacetat zusammengebracht, färbten letzteres beim Stehen immer intensiver. Einleiten von Chlor hinderte das Fortschreiten dieser Färbung, schien gleichsam Eisenchlorid aus seiner Verbindung mit Benzylacetat zu verdrängen.[1]) In Pulverform eingetragenes Eisenchlorid veranlasste tiefe Braunfärbung unter starker Erwärmung und unter Abscheidung einer zähen Masse. Beim Einleiten von Chlor in solches mit pulverförmigem Eisenchlorid versetztes Benzylacetat (40 Grm. Benzylacetat, 15 Grm. Eisenchlorid) war Erwärmung bemerkbar. Die Behandlung mit Chlor wurde unter fortwährendem Umschwenken und unter guter Kühlung bis zur Sättigung fortgesetzt, das Chlor und das Eisenchlorid sodann geeignet entfernt, und das Produkt fractionirt. Unterhalb 207° und zwischen 207°—216° wurde je eine kleine Fraction erhalten. Die Hauptfractionen entfielen auf 225°—235° und 235°—245°. Mit alkoholischem Silbernitrat gaben allé Fractionen starke Reaction auf Chlor. Den stärksten Gehalt an reactionsfähigem Chlor, welcher sich auf 14,37 % belief, besass Fraction 207°—216°. Der Gesammtchlorgehalt derselben entsprach 31,15 %, also gerade etwa dem Doppelten dessen, was mittelst alkoholischer Silbernitratlösung eliminirbar war. In dem mittelst Permanganat erhaltenen Oxydationsprodukt war Parachlorbenzoësäure (Schmelzp. 232°) enthalten, was auf Parachlorbenzylchlorid in obigem Chlorirungsprodukt schliessen lässt.

Durch die Gegenwart von Eisenchlorid scheint allerdings das in der Seitenkette sehr reactionsfähige Chlor, so lange noch in Lösung befindliches Eisenchlorid zugegen ist, zu Condensation veranlasst zu werden, welch' letzterer die höher siedenden Fractionen voraussichtlich ihre Entstehung verdanken, weshalb auch einestheils etwas Benzylacetat, für welches

[1]) Vergl. auch Gustavson, Ber. 1880, S. 158.

sich kein wirksames Eisenchlorid unter Umständen mehr vorfand, unzersetzt bleibt, andern Theils das gebildete Chlorbenzylchlorid nur theilweise sich als solches zu erhalten vermag.

Einwirkung von Brom auf Benzylacetat.

Reactionsfähiger, wenigstens bei niederen Temperaturen, als gegen Chlor, ist Benzylacetat gegen Brom, mit dem es sich, ohne Gas zu entbinden, unter beträchtlicher Erwärmung vermischt. Im Exsiccator der Einwirkung einer trocknen Bromatmosphäre überlassen, erstarrt Benzylacetat nach einiger Zeit zu einer rothbraunen Krystallmasse. Nach längerem Stehen ist Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar, und zwar nimmt man eine solche schon mit einer der Aufnahme von ca. 10 Atomen Brom entsprechenden Gewichtszunahme wahr.

Durch Einsetzen in einen mit Kalk beschickten, sodann vacuirten Exsiccator hatte das Produkt dieselbe Veränderung erfahren, wie unter Einfluss eines Luftstroms. Es resultirte derselbe Procentsatz an rückständigem, von weissen Krystallnadeln durchsetztem Oel (ca. 50 Grm. aus 30 Grm. Benzylacetat), das auf Augen wie Nase von äusserst lästiger Einwirkung war. Die durch Absaugen und Abpressen gereinigten Nadeln (22 Grm. aus 30 Grm. Benzylacetat) besassen nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol den Schmelzp. 61° und einen Bromgehalt von 64,24 %, stimmten also vollständig mit Parabrombenzylbromid überein, für das sich ein Bromgehalt von 64 % berechnet.

Das abgesaugte Oel gab bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung ausser der bei 245° (statt 251°) schmelzenden Parabrombenzoësäure eine nach öfterem Umkrystallisiren zuletzt constant bei 147° sich verflüssigende Säure, also Orthobrombenzoësäure. Es sind hiernach Para- und Orthobrombenzylbromid gleichzeitig nebeneinander gebildet. 30 Grm. Benzylacetat (1 Mol.) 64 Grm. Brom (2 Mol.) unter Kühlung mit einander gemischt, brachten nach mehrstündigem Stehen rothbraune Nadeln zur Abscheidung, welche nach und nach die ganze Flüssigkeit durchsetzten. Beim Abdestilliren aus dem Wasserbad mittelst Kohlensäurestrom gingen 29,5 Grm.

einer rothbraunen, in der Vorlage ebenfalls nadelförmig erstarrenden Flüssigkeit über. Im Rückstand blieben 56,7 Grm., bestehend aus obigem Gemisch von Para- und Orthobrombenzylbromid, von dem streng genommen nur 50 Grm. zu erwarten gewesen wären, das aber in vorliegendem Fall augenscheinlich noch verunreinigt war durch etwas bromwasserstoffhaltige Essigsäure oder durch Monobromessigsäure, von der zum Schluss geringe Mengen mit übergingen und den in der Kühlröhre erstgebildeten Krystallanflug theilweise zum Schmelzen brachten.

Der zu den 94 Grm. des ursprünglichen Gemisches noch fehlende Rest von 8 Grm. war in Form von Bromwasserstoff entwichen.

Das Brombenzylbromidgemisch liess sich, entgegen früheren Angaben, unzersetzt zwischen 240° — 260° übertreiben. Ein längere Zeit schon aufbewahrtes Parabrombenzylbromid allerdings hatte bei dem Versuch, es im Reagensrohr zu sublimiren, vollständige Zersetzung erfahren, wogegen frisch dargestelltes und gut getrocknetes Parabrombenzylbromid ohne Schwierigkeit sublimirte. Geringe Mengen Feuchtigkeit vermögen hiernach bei Brombenzylbromid schon sehr durchgreifende Zersetzung beim Destilliren zu veranlassen.

Die 29,5 Grm. des obigen Destillates, welche in ihrem Aussehen grosse Aehnlichkeit mit den aus Benzylacetat-Bromgemisch unmittelbar zur Abscheidung gebrachten Krystallen zeigten, entwickelten, ebenso wie diese letzteren, constant Bromwasserstoff, befanden sich also in steter Zersetzung.

Aus einer nicht ganz 4 Atome Brom enthaltenden Mischung (71 Grm. Benzylacetat, 142 Grm. Brom statt 151 Grm.) war nach mehrtägigem Stehen bei Sommertemperatur eine grosse, fast farblose Tafel zur Abscheidung gekommen. Es stimmt dieses Verhalten auf die schon von Hell und Mühlhäuser[1]) beobachteten, Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff in wechselndem Verhältniss enthaltenden Verbindungen, wie sie durch Versetzen von bromwasserstoffhaltiger Essigsäure mit Brom krystallisirt erhalten wurden und einen zwischen 60%—74% schwankenden Gesammtbromgehalt, einen zwischen

[1]) Ber. 1879, S. 729.

44%—65% schwankenden Gehalt an freiem Brom und einen zwischen 8%—20% schwankenden Gehalt an Bromwasserstoff besassen. Gegen Feuchtigkeit sollen dieselben äusserst empfindlich sein und an der Luft zu einer rothen Flüssigkeit zerfliessen, welche nach und nach das Brom verliert und ein farbloses nach Essigsäure riechendes Liquidum hinterlässt. Beim Destilliren soll theilweise Zersetzung in Bromwasserstoff und Bromessigsäure eintreten.

Auch in fast farblosen Blättchen wurden solche Bromprodukte von Hell und Mühlhäuser beobachtet. Als ziemlich constant bezeichnen dieselben[1]) eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_2H_4O_2Br_2)HBr$.

Bei Anwendung von nur $1^1/_2$ Mol. oder nur 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Benzylacetat wurde beim Abdestilliren mittelst Kohlensäurestrom aus dem Wasserbad ebenfalls noch rothbraunes Destillat, sowie Brombenzylbromid, erhalten, jedoch in entsprechend geringeren Mengen. 30 Grm. Benzylacetat (1 At.) 48 Grm. Brom (3 At.) z. B. gaben 23 Grm. Destillat und 51 Grm. Rückstand (Brombenzylbromid und unzersetztes Benzylacetat). Das Verhältniss des Destillates zum verwendeten Brom (23 : 48) entspricht also dem mit 4 Atomen Brom erhaltenen (29,5 : 64).

Das Verhalten von Benzylacetat gegen Brom wäre hiernach am wahrscheinlichsten durch beifolgende Gleichung wiederzugeben:

$$C_2H_3O_2CH_2C_6H_5 + 4Br = C_2H_4Br_2O_2 + C_6H_4BrCH_2Br,$$

und zwar findet das Brom selbst bei ungenügendem Vorhandensein immer eine dieser Gleichung entsprechende Verwendung. Damit erklärt sich auch die bei Gegenwart von Eisenchlorid von dem Auftreten von Chlorbenzylchlorid begleitete Wirkungsweise des Chlors. Das Eisenchlorid erst ermöglicht dem Chlor eine Wirkungsweise bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie Brom an sich schon eigen ist. Feuchtes Brom wirkt, was die Bildung von Brombenzylbromid betrifft, ebenso wie trocknes Brom.

Nahe der Siedetemperatur und bei sehr allmählichem, mittelst Kohlensäurestrom bewerkstelligten Zuleiten, wirkt ferner Brom ganz wie Chlor auf Benzylacetat ein.

---

[1]) Ber. 1879, S. 730.

$$C_2H_3O_2CH_2C_6H_5 + 4Br = C_2H_3OBr + C_6H_5COBr + 2HBr.$$

Acetylbromid und Benzoylbromid konnten in ziemlichen Mengen isolirt werden. Unvermeidlich war übrigens die Bildung von etwas Brombenzylbromid.

Einwirkung von Brom auf Parabrombenzylacetat.

Das durch 16 stündiges Kochen von Natriumacetat in eissaurer Lösung aus Parabrombenzylbromid (66 Grm. Bromid, 23 Grm. Natriumacetat statt 21,6 Grm., 70 Grm. Eisessig) erhaltene Parabrombenzylacetat ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Zerrieben, im Saugtrichter mit Aethylalkohol zweimal gedeckt, sodann getrocknet, zeigte es den Schmelzp. 32° und den Siedep. 260°—263°.

Erst nahe der Siedetemperatur wurde es von Brom angegriffen. — Das erhaltene Produkt übte auf Nase und Augen dieselbe Wirkung aus, wie Brombenzylbromid. Ob auch Brombenzoylbromid gebildet war, blieb unaufgeklärt. Jedenfalls aber erschwert in Parastellung schon vorhandenes Brom die Wirkungsweise von Brom bedeutend.

Einwirkung von Chlor auf Aethylbenzoat.

Brom wie Chlor sind unterhalb 100° fast wirkungslos auf Aethylbenzoat. Erst von ca. 135° an beginnt Chlor analog wie auf Benzylacetat, so auch auf Aethylbenzoat einzuwirken.

51 Grm. Aethylbenzoat, bei 200° mit Chlor behandelt, lieferten nach dreimaligem Fractioniren 25 Grm. (= 53% der Theorie) an Fraction 190° – 200°, welche als Benzoylchlorid betrachtet werden konnte, lieferten ferner geringe Mengen Acetylchlorid. Die Ausbeute an letzterem gestaltete sich auch bei Anwendung von geringeren Temperaturgraden nicht besser, was Hand in Hand mit dem starken Auftreten von Condensationsprodukten als ein Beweis für zunächst erfolgende Bildung von Aethylaldehyd betrachtet werden könnte, der im Entstehungsmoment durch das stets vorhandene Chlor zum Theil zur Bildung von Acetylchlorid[1]), zum andern Theil zu Condensationen veranlasst würde.

[1]) Vergl. Ann. Chem. **102**, 94; **179**, 21.

Ausser Benzoylchlorid beobachtete Malaguti[1]) auch noch das Auftreten von Aethylchlorid, Essigsäure und Benzoësäure, verwendet jedoch zum Trocknen des Chlors Chlorcalcium, welches immerhin den Auschluss von Feuchtigkeit etwas fraglich erscheinen lässt.

Bei Zusatz von Eisenchlorid zu Aethylbenzoat war Erwärmung bemerkbar. Substituirende Wirkung des Chlors erfolgte erst bei gelindem Erwärmen.

Als Hauptprodukte resultirten Benzoësäure und ein nicht weiter untersuchter harzartiger Körper.

Einwirkung von Chlor auf Aethylacetat.

Mit Natrium behandeltes, sodann rectificirtes Aethylacetat am Rückflusskühler bei Siedetemperatur einem trocknen Chlorstrom ausgesetzt, hatte nach mehrstündiger Behandlung ausser überwiegenden Mengen von unzersetztem Aethylacetat und ausser höher siedenden Chlorirungsprodukten eine geringe Menge Acetylchlorid, kenntlich an seiner heftigen Reaction mit Wasser, ergeben, was in wenn auch untergeordnetem Grade für die folgende Umsetzung spricht:

$$C_2H_3O_2C_2H_5 + 2Cl = C_2H_3OCl + C_2H_4O + HCl.$$

Der Aldehyd würde, wie früher, dem Alkoholradikal entstammen und soweit er nicht zu Condensation Anlass giebt, ebenfalls in Acetylchlorid umgewandelt werden.

Einwirkung von Chlor auf Phenylacetat.

Auf Phenylacetat mit seinem tertiären Alkoholradical wirkt Chlor bei gewöhnlicher Temperatur unter Salzsäureentwickelung und unter Erwärmung ein. Bei guter Kühlung mittelst Kältemischung war anfangs nur Absorption von Chlor, erst im späteren Verlauf Salzsäureentwicklung bemerkbar. Nach längerem Behandeln nahm das Gewicht nicht mehr zu. 50 Grm. Phenylacetat z. B. erreichten ein Gewicht von 96 Grm., wogegen Bildung von Trichlorphenylacetat 88 Grm. hätte erwarten lassen.

---

[1]) Ann. Chim. [2] 70, 374; Ann. Chem. 32, 45.

Das Produkt war stark gefärbt, enthielt also noch freies Chlor. Das erstmalige Abdestilliren vollzog sich unter steter Salzsäureentwicklung und Hinterlassung eines nicht unbeträchtlichen, über 250° verbleibenden Rückstandes. Bei 140° war vollständige Entfärbung eingetreten. Der geringe, von 50° ab destillirende Vorlauf bestand aus Acetylchlorid. Zwischen 240°—250° ging etwas Trichlorphenol über.

Aus einer anderen Probe des Chlorirungsproduktes, bei welcher zunächst mit wässriger schwefliger Säure, sodann mit verdünnter Natronlauge gewaschen worden war, wurde eine nahezu constant zwischen 226°—228° übergehende Flüssigkeit erhalten, deren Chlorgehalt sich auf 21,4% belief, wogegen Monochlorphenylacetat einen solchen von 20,82% verlangt.

Bei der Verseifung mittelst alkoholischer Kalilauge resultirte eine bei 211°—214° destillirende, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit, aus der durch Abpressen der obigen Bestandtheile ein bei 37° schmelzender Körper (Schmelzpunkt von Parachlorphenol) isolirt werden konnte. In den alkalischen Waschwässern war nur Trichlorphenol nachzuweisen.

Es laufen sonach bei der Chlorirung des Phenylacetats in der Kälte gleichzeitig zwei Processe neben einander her, nämlich einestheils Abspaltung der Acetylgruppe in Form von Acetylchlorid unter Bildung von gechlorten Phenolen:

$$C_2H_3O_2C_6H_5 + 2Cl = C_2H_3OCl + C_6H_5OCl = C_2H_3OCl + C_6H_4ClOH,$$

anderntheils Chlorirung von Phenylacetat im Kern:

$$C_2H_3O_2C_6H_5 + 2Cl = C_2H_3O_2C_6H_4Cl + HCl.$$

Die Bildung des Monoderivates wird bei gewöhnlicher Temperatur eigenthümlicher Weise nicht überschritten.

Lässt man jedoch Chlor auf heisses Phenylacetat einwirken, so geht die Chlorirung im Kern weiter. 58,5 Grm. Phenylacetat z. B., bei 150°—160° mit Chlor behandelt, erreichten ein Gewicht von 89 Grm. statt der für Dichlorphenylacetat erforderlichen 88,1 Grm. Etwas Acetylchlorid war gebildet. Bei vorheriger Reinigung des Chlorirungsproduktes mit verdünnter Natronlauge hinterblieben von 49 Grm. desselben 21 Grm, welche zur Hälfte etwa bei 240°—255° siedeten, wogegen Dichlorphenylacetat einen Siedepunkt von 240° besitzt.

In den Waschwässern fand sich Mono- und Dichlorphenol vor. — Der Vorgang der Chlorirung besteht hier offenbar mehr in einer Chlorirung des Kerns. Die Spaltung in Monochlorphenol (resp. Phenolchlorid) und Acetylchlorid tritt bei höherer Temperatur etwas zurück. Es begünstigt sonach Wärme den Eintritt von Chlor in den Kern von Phenylacetat in ähnlicher Weise, wie sie bei Toluol dem Eintritt in die Seitenkette förderlich ist.

Noch vortheilhafter wirkt Eisenchlorid, welches beim Eintragen dunkle Färbung ohne merkliche Erwärmung veranlasst. Die Einwirkung von Chlor, während welcher mittelst Eis gut gekühlt wurde, fand von Anfang an unter Entwickelung von Salzsäure statt. 15 Grm. eines mit 3,5 Grm. Eisenchlorid versetzten Phenylacetats, bei welchem durch öfteres Umschwenken auf ständige Mischung mit dem Eisenchlorid geachtet wurde, erreichten ein Gewicht von 25,5 Grm., wogegen Trichlorphenylacetat 26,4 Grm. hätte erwarten lassen.

Das Waschen mit verdünnter Natronlauge, welches offenbar nur Dichlorphenol entfernte, erledigte sich im Gegensatz zu der Chlorirung ohne Chlorüberträger in der Kälte, wobei die Waschwasser nur Trichlorphenol enthielten, auffallend schnell und leicht. Dabei hinterblieben 11 Grm., welche ohne Rückstand bei 245°—254° überdestillirten, augenscheinlich also aus Di-Trichlorphenylacetat, allenfalls noch verunreinigt durch etwas Trichlorderivat, bestanden.

Analog wie bei α-Chloräthylacetat[1]) führt sich also auch bei Phenylacetat die Rolle des Chlorüberträgers auf eine Verstärkung der Chlorwirkung an sich, nicht aber auf eine wesentliche Beeinflussung der Art und Weise dieser Wirkung zurück.

Einwirkung von Brom auf Phenylacetat.

Bei Zusatz geringer Mengen Brom zu gut gekühltem Phenylacetat mischten sich anfänglich beide mit einander. Bei Zusatz belangreicherer Mengen Brom trat lebhafte Bromwasserstoffentwicklung auf. Gleiche Moleküle Brom und Phenylacetat lieferten ein zwischen 230°—260° ohne Rückstand destillirendes Produkt. Nur ganz zu Anfang waren einige Tropfen

[1]) Vergl. Kessel, Ber. 1877, S. 1999.

Acetylbromid übergegangen. Vorheriges Waschen mit verdünnter Natronlauge beeinflusste das Produkt nicht merklich. Das aus den Waschwassern in flüssiger Form zur Ausscheidung gekommene Phenol[1]) ging zwischen 170°—245° über (Phenol und Monobromphenol).

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf heisses Phenylacetat (170°—180°) war die Wirkung annähernd dieselbe. Die zwischen 240°—250° siedende Fraction (Monobromphenylacetat) bildete das Hauptprodukt. Das Destillat war jedoch gefärbt und hatte kohligen Rückstand hinterlassen.

Ein mit starkem Ueberschuss von Brom in der Kälte behandeltes Phenylacetat endlich lieferte zwar auch etwas freies Tribromphenol, war jedoch in der Hauptsache in Tribromphenylacetat übergegangen, welch' letzteres aus ätherischer Lösung in schönen, glashellen, massigen Krystallen vom Schmelzpunkt 83° und dem Siedepunkt 290°—300° erhalten werden konnte. Das hieraus durch Verseifen erhältliche Trichlorphenol besass den richtigen Schmelzp. 83°.

Verglichen mit der Wirkungsweise des Chlors auf Phenylacetat spielt bei der von Brom die Abspaltung der Acetylgruppe unzweifelhaft eine weniger bedeutende Rolle. Es bewerkstelligt sich ferner die unmittelbare Bromirung des Phenylacetats leichter und glatter, als die Chlorirung, und gestattet schon in der Kälte die Darstellung des für Chlor nur schwer erreichbaren Trisubstitutionsproduktes.

Verhalten der Ester gegen Chlorwasserstoff.

Ein Strom von trocknem Chlorwasserstoff wirkt bei ca. 180° sehr langsam auf Benzylacetat ein. Es entsteht etwas Essigsäure, welche abdestillirt, und etwas Benzylchlorid:

$$C_2H_3O_2CH_2C_6H_5 + HCl = C_2H_4O_2 + C_6H_5CH_2Cl.$$

Uebrigens waren auch geringe Mengen von Benzoësäure zu constatiren. Bei einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur war viel Condensationsprodukt gebildet. Neben

[1]) In geringem Grade scheint selbst ganz verdünnte Natronlauge immer zersetzend auf Phenylacetat einzuwirken.

Benzoësäure war dann noch Aldehyd nachzuweisen. Bei Darstellung von Benzoylchlorid aus Benzylacetat dürfte es sich desshalb empfehlen, das Chlor bei nicht zu hoher Temperatur einwirken zu lassen.

In gleicher Weise wirkt Chlorwasserstoff auch auf Aethylbenzoat ein.

$$C_6H_5CO_2C_2H_5 + HCl = C_6H_5COOH + C_2H_5Cl.$$

Das von Malaguti bei der Einwirkung von Chlor auf Ester beobachtete Alkylhalogenür erklärt sich also durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffs, bestehend in der Hauptsache in einer Zersetzung der Ester in Säure und in das dem Alkoholradical entsprechende Alkylhalogenür.

In den von Aethylbenzoat herrührenden Fractionen machte sich übrigens auch ein geringer, mit alkoholischer Silbernitratlösung nachweisbarer, auf Benzylchlorid hinweisender Chlorgehalt bemerkbar, was Hand in Hand mit dem Auftreten von Benzoësäure bei Benzylacetat noch für einen gleichzeitigen, wenn auch in sehr untergeordnetem Grade in Betracht kommenden Zerfall in die dem Alkoholradical entsprechende Säure einerseits und in das dem Säureradical entsprechende Alkylhalogenür andererseits sprechen, also einen mehr oder minder leichten Platzwechsel von Sauerstoff und Wasserstoff wahrscheinlich machen könnte.

Die eigenthümliche Erscheinung, dass Perchlorameisensäureäthyläther identisch sein soll mit Perchloressigsäuremethyläther würde damit eine ungezwungene Erklärung finden. Doch wäre bei solcher Auslegung für Benzylacetat noch der Nachweis von Aethylchlorid

$$C_2H_3O_2CH_2C_6H_5 + HCl = C_6H_5COOH + C_2H_5Cl$$

und für Aethylbenzoat noch der von Essigsäure zu erbringen:

$$C_6H_5CO_2C_2H_5 + HCl = C_6H_5CH_2Cl + C_2H_4O_2.$$

Sehr resistent gegen Chlorwasserstoff erwies sich das gegen Alkali so empfindliche Phenylacetat. Selbst nahe der Siedetemperatur und selbst bei lange fortgesetzter Einwirkung war eine nennenswerthe Einwirkung nicht zu constatiren.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Toluol.

In meiner Arbeit über die Chlorirung des Toluols[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass unter Ausschluss von Chlorüberträgern selbst bei einer dem Monochlortoluol entsprechenden Chlorirungsstufe sehr viel unverändertes Toluol zurückerhalten wird (ca. 56% des ursprünglichen Rohproduktes), und das Hauptprodukt aus Condensationsprodukt (ca. 25%) besteht. An Substitutionsprodukten resultirten nach dreimaligem Fractioniren, zwischen den Siedepunkten von Monochlortoluol und Benzylchlorid (154°—180°) übergehend, nur ca. 11%, welche ihrerseits zu 65% aus Monochlortoluol und zu 35% aus Benzylchlorid bestanden.

Brom dagegen setzt sich mit Toluol glatt um und substituirt nach Schramm[2]) bei völligem Abschluss von Licht nur Wasserstoff im Kern. In zerstreutem Tageslicht begann sich erst mit vollständigem Zusatz eines Moleküls Brom zu dem mit Eis gekühlten Toluol Bromwasserstoff in geregeltem Strom zu entwickeln.[3]) Nach eintägigem Stehen hatte Entfärbung stattgefunden. Beim erstmaligen Abdestilliren war erst von 250° an Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar, ohne Bildung höher siedender, resp. verkohlender Condensationsprodukte im Gefolge zu haben; bei 260° war Alles übergegangen.

Die zwischen den Siedepunkten des Monobromtoluols und Benzylbromids (180°—205°) aufgefangene Fraction belief sich

---

[1]) Ann. Chem. 237, 175.

[2]) Ber. 1885, S. 1273.

[3]) Es erinnerte dieses Verhalten an die Beobachtung von Schramm (Ber. 1885, S. 1273), wonach geringe Mengen von Brom bei Lichtabschluss ohne Wirkung auf Aethylbenzol waren und erst nach Zusatz grösserer Mengen Brom eine geregelte Entwicklung von Bromwasserstoff ihren Anfang nahm. Eine erst durch entsprechende Anlagerung von Brom ermöglichte Umsetzung desselben ist z. B. auch bei Phenylarsenchlorür beobachtet worden. (Lacoste u. Michaelis, Ann. Chem. 201, 200.) Die Umsetzung desselben mit Brom:

$$C_6H_5AsCl_2 + 4Br = C_6H_4Br_2 + AsCl_2Br\ (?) + HBr$$

nimmt erst nach Zusatz von 1 Mol. Brom ihren Anfang, nimmt damit aber sofort heftigen Charakter an. Selbst von Salpetersäure ist Aehnliches bekannt (vergl. Ber. 1877, S. 761).

auf ca. 70% und bestand selbst wieder zu ca. 87% aus Monobromtoluol und ca. 13% aus Benzylbromid. Brom setzt sich also auch im zerstreutem Tageslicht an sich schon mit Toluol nahezu ebenso glatt um, wie es dem Chlor nur durch die Mitwirkung der sogenannten Chlorüberträger ermöglicht wird, und es giebt die geringe Verstärkung, welche das Brom in seiner Wirkung durch zerstreutes Tageslicht erfährt (Gaslicht soll nach Schramm[1]) ohne Einfluss sein), schon merklichen Anlass zum Eintritt von Brom in die Seitenkette.

In einer Anmerkung (Ann. Chem. 237, S. 177) habe ich auf die Unzugänglichkeit der Methylgruppe für Halogen in den Kresolen, habe ebendaselbst auf die Unzugänglichkeit der Amidgruppe für Acetyl in der Sulfanilsäure im Vergleich zu der Acetylirbarkeit einer Orthotoluidinsulfosäure hingewiesen. Beides sind Beweise für einen basischen Character der Methylgruppe, der ferner noch in der starken Basicität von Methyl- und Aethylamin im Vergleich zu der von Ammoniak, sowie in der Abnahme der Acidität homologer Säuren beim Aufstieg in homologen Reihen zum Ausdruck kommt. Eine Chlorirung des Toluols unter Einfluss von Säuren musste mit Rücksicht hierauf besonderes Interesse eröffnen, und zwar wurden zunächst 450 Grm. concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung mit Chlor gesättigt, sodann unter Umschütteln mit der zur Bildung von Monochlortoluol annähernd erforderlichen Menge (4 Grm.) Toluol vereinigt. Letzteres löste sich zunächst klar auf. Nach kurzer Zeit trat Trübung, resp. Ausscheidung ein. Durch Aufgiessen auf Eis und Aufnahme mit Aether wurde eine zwischen 120°—155° ohne Rückstand destillirende Flüssigkeit erhalten, welche keine Reaction auf Chlor in der Seitenkette gab. Es hatte also glatte Chlorirung im Kern stattgefunden. Auch wässrige und Eisessiglösung von Chlor hatten Verschiedenheiten in Betreff der Wirkung auf Toluol aufzuweissen. 395 Grm. Chlorwasser z. B., welche 6 Grm. Chlor enthielten, wurden zur einen Hälfte mit 4 Grm. Toluol versetzt und unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Zur andern Hälfte waren bei sonst gleicher Behandlung vor dem Toluolzusatz 10 Grm. concentrirter Schwefelsäure gegeben worden. Der Schwefelsäurezusatz übte eine be-

[1]) Ber. 1885, S. 354.

schleunigende Wirkung auf die unter obwaltenden Umständen ziemlich träge Umsetzung des Chlors mit dem Toluol aus, schien auch die Bildung höher siedender Condensationsprodukte etwas zu verhindern. Die nach eintägigem Stehen mit Aether extrahirten Produkte begannen bei 135°, resp. 130° zu sieden. Ueber 167°, resp. 160° verblieben nur ganz geringe, bei weiterem Erhitzen verkohlende Rückstände. Fraction 154°—167°, resp. 160° gab in beiden Fällen starke Reaction auf Chlor in der Seitenkette. Mit Rücksicht auf die hohe Anfangstemperatur beim erstmaligen Abdestilliren (135°, resp. 130°) und mit Rücksicht auf die Geringfügigkeit der Rückstände hatte im Vergleich zu der Wirkungsweise des gasförmigen Chlors immerhin sehr gleichförmige Chlorirung stattgefunden, von der aber ebenfalls noch die Seitenkette betroffen wird. In eisessigsaurer Lösung war eine vollständige Umsetzung des Chlors mit dem Toluol bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu erzielen. 150 Grm. Eisessig, welche beim Behandeln mit Chlor ca. 11 Grm. desselben aufgenommen hatten und hierauf mit 14 Grm. Toluol durchgeschüttelt worden waren, zeigten noch nach eintägigem Stehen die anfängliche gelbe Färbung, welche auch durch gelindes Erwärmen nicht zu beseitigen war. Nach dem Entfärben mittelst wässriger schwefliger Säure wurde mit Wasser verdünnt, sodann zunächst unter sorgfältiger Kühlung mit Natronlauge, zum Schluss mit Sodalösung neutralisirt und mit Aether extrahirt. Das beim Rectificiren von 160° ab siedende Chlorirungsprodukt begann von 180° an Salzsäure zu entwickeln und zu verkohlen. Der Rückstand war jedoch gering. Auch gab Fraction 160°—180° mit alkoholischen Silbernitrat keine Reaction, enthielt also ausschliesslich im Kern gechlorte Toluole.

Dass das Lösungsmittel an sich schon bestimmend auf das Verhalten der Halogene wirken kann, steht nicht vereinzelt da. Baeyer und Bloem z. B.[1]) machten bei Bromirung von Acetylamidoacetophenon die Beobachtung, dass bei Anwendung von wässriger oder Eisessiglösung das Brom in den Kern, bei Anwendung von Chloroform oder Schwefelsäurelösung, oder aber bei Anwendung von trocknem Brom theilweise wenigstens in die Seitenkette geht.

[1]) Ber. 1884, S. 966.

Nach Vorstehendem ist bei der Wirkung von Chlor auf Ester bei höherer Temperatur die Spaltung in Säurechlorid und in den dem Alkoholradical entsprechenden Aldehyd als eine sehr verbreitete, wenn nicht allgemeine Wirkungsweise zu betrachten. In der Kälte kommt meistentheils zunächst Absorption und erst im späteren Verlauf weitergehende Einwirkung in Betracht, welch' letztere bald in Substitution des Alkoholradicals, wie bei Aethylacetat, bald in Substitution und Spaltung zugleich besteht, wie sie z. B. bei Phenylacetat neben einander herlaufen.

Brom wird von Aethylacetat, sowie Aethylbenzoat und, bei genügend niederer Temperatur, auch von Phenylacetat ohne Umsetzung aufgenommen, resp. absorbirt, wirkt jedoch auf erstere beiden nicht so leicht ein. Phenylacetat dagegen wird sehr leicht im Kern substituirt, und Benzylacetat erfährt sofortige Spaltung in Brombenzylbromid und in das Bromprodukt der Essigsäure.

Letztere Wirkungsweise wird durch Eisenchlorid auch dem Chlor ermöglicht, was an das Verhalten von Toluol erinnert, bei dem auch erst durch den Chlorüberträger das Chlor zu einer dem Brom an sich schon zukommenden Wirkungsweise befähigt wird.

Von der Substitution des aromatischen Kerns im Benzylacetat durch Halogen unzertrennlich ist aber die Abspaltung der Essigsäuregruppe durch den freiwerdenden Halogenwasserstoff.

Bei Phenylacetat dagegen wirkt der Chlorüberträger analog wie höhere Temperatur nur verstärkend auf die Chlorirung des aromatischen Kerns, resp. des Alkoholradicals hin, hindert ausserdem aber auch noch analog wie bei Toluol die Bildung von Condensationsprodukten.

Hierzu kommt nun noch bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Ester als secundär die Wirkung von frei werdendem Halogenwasserstoff, bestehend in einer Spaltung der Ester in Säure und Alkylhalogenür, der sich in einzelnen Fällen (Benzylacetat) bei höherer Temperatur auch noch anderweitige Zersetzung beigesellt.

Das Brom hat eigenthümlicher Weise analog wie bei Toluol, so auch bei Benzylacetat in der Kälte ganz glatte Umsetzung aufzuweisen und bildet damit den wesentlichsten Gegensatz zu dem Verhalten des Chlors. Aethylacetat und Aethylbenzoat allerdings scheint Brom schwieriger anzugreifen, als Chlor, scheint auch nahe der Siedetemperatur des Benzylacetats die dem Chlor entsprechende Umsetzung schwieriger zu bewerkstelligen.

Während nun bei den Estern das alkoholische, also basische Radical den Angriffspunkt für die Halogene bildet, wird bei Toluol überwiegend das saure Radical, resp. der aromatische Kern von der Halogenirung betroffen.

Es scheint aber im Toluol die Rolle der Methylgruppe eine ähnliche zu sein, wie die der Amido- und der Hydroxylgruppe in Anilin, resp. Phenol, was seine Bestätigung finden dürfte in der Seite 180 besprochenen basischen Natur der Methylgruppe und in dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure und Essigsäure auf die Chlorirung des Toluols, sowie ferner noch in der von Fittig und Hooffwerge[1]) ermittelten Thatsache, dass sich Mesitylen auch ohne Chlorüberträger glatt im Kern chlorirt, dass sich also mit Zunahme der Methylgruppen die Reactionsfähigkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe gegen Chlor derjenigen des Anilins und Phenols zu nähern scheint.

Wie oben für die Schwefelsäure, resp. Essigsäure, so wird auch für Halogen zunächst Anlagerung an die Methylgruppe und nun erst Umsetzung mit dem durch solche Anlagerung zum nunmehr basischen Radical gestempelten aromatischen Kern in Betracht kommen, womit aber immer auch Umsetzung des Halogens an Ort und Stelle, wo es sich angelagert hat, resp. mit der Seitenkette und bei Chlor noch ausserdem Bildung von Condensationsprodukt[2]) Hand in Hand

[1]) Ann. Chem. **150**, 323.

[2]) Am wahrscheinlichsten dürfte sich dieselbe auf erst gebildetes und durch Destillation dann entsprechend zersetztes Additionsprodukt zurückführen, wofür namentlich auch die Seite 181 besprochene Chlorirung von Toluol in Eisessiglösung spricht. Betreffendes Additionsprodukt wäre hiernach im Stande, sich bis zu ziemlich hohen Temperaturen (180°) un-

geht. Durch Sonnenlicht oder Wärme kann, wie bekannt, die Umsetzung des Halogens mit der Seitenkette zur ausschliesslichen und selbst für Chlor zu einer glatten werden.

Der Methylgruppe gegenüber ist jedoch Brom an sich entschieden weniger reactionsfähig als Chlor, was auch schon in dem beim Verhalten des Toluols gegen Chlor und Brom besprochenen Verhältniss der in der Seitenkette halogenirten Produkte im Vergleich zu den im Kern halogenirten, sowie in der leichteren Eliminirbarkeit des Broms aus der Seitenkette seinen Ausdruck findet.

Als nächstliegender Anhaltspunkt für die glatte Bromirung des Toluols im Vergleich zu der Unregelmässigkeit der Chlorirung würde sich also die geringere Reactionsfähigkeit des Broms mit der Seitenkette und dem entsprechend für das Functioniren der Chlorüberträger eine Schwächung der Chlorwirkung aufdrängen.[1]) Für das dem Toluol noch sehr nahe-

zersetzt zu erhalten, wofür ferner noch das Verhalten von Toluol gegen Chlor bei Abwesenheit von Chlorüberträgern Anhaltspunkte an die Hand giebt. (Vergl. Ann. Chem. **237**, 172.) Dass den aromatischen Halogenadditionsprodukten (nur Chlor und Brom vermögen übrigens solche zu geben, nicht aber Jod) auffallende Beständigkeit zukommt, ist auch anderweitig beobachtet. Vergl. Theerchemie von Schultz. I. Aufl. S. 162.

[1]) Eine solche erklärt sich z. B. bei Jodzusatz ungezwungen mit der Bildung von Chlorid. Das in Bindung mit Jod befindliche Chlor wirkt voraussichtlich etwas schwächer, als das freie. In noch geschwächterem Zustande dürfte dann das Chlor in Dreifach-Chloreisen und den anderen, so äusserst wirksamen Metallchloriden anzunehmen sein.

Dass es das Chlor des Chlorüberträgers ist, welches die Verbindung mit Wasserstoff einleitet und derart die Substitution durch Chlor ermöglicht, ist von Lothar Meyer (dies. Journ. **34**, 504) dadurch nahe gelegt worden, dass bei gleichzeitiger Einwirkung entsprechender Mengen von Eisenchlorid und Brom auf Benzol Chlorwasserstoff, Eisenbromid und Monobrombenzol entsteht, wobei die von Köhnlein (Ann. Chem. **225**, 171; Ber. **1884**, Ref. 462) ermittelte Thatsache, dass weder Chlor noch Brom von Eisen besonders bevorzugt werden, wesentlich in Betracht zu ziehen sein dürfte. Augenscheinlich bedingt hier die grössere Affinität des Chlors zu Wasserstoff die Bildung von Chlorwasserstoff, bedingt überhaupt die unverhältnissmässig grosse Rolle der Ueberträger bei Chlor, welche bei Brom schon merklich geringer ist und noch geringer bei Jod mit seiner schwachen Affinität zu Wasserstoff.

Ob und inwieweit nun bei der Chlorirung des Toluols mittelst der Chlorüberträger auch die frei werdende Chlorwasserstoffsäure von Einfluss auf die Uebertragung des nur in beschränkter Menge vorhandenen Chlor-

stehende Verhalten des Benzols würde damit ein ähnliches dualistisches Verhältniss der einzelnen CH-Gruppen zu einander wahrscheinlich gemacht, wie es für die Phenyl- und Methylgruppe im Toluol angenommen werden muss. Das Characteristische des Benzolkerns ist auch von anderer Seite schon hauptsächlich in der intensiven Wechselbeziehung der Kohlenstoffatome unter sich gesucht worden.[1])

Dass nun auch bei der Einwirkung der Halogene auf Phenole, resp. Alkohole zunächst der mit Sauerstoff verbundene Wasserstoff durch Halogen substituirt wird, hat viel Wahrscheinlichkeit für sich.[2])

Das an Sauerstoff gebundene Halogen lagert sich jedoch sofort um unter Bildung von Halogenphenol, resp. Aldehyd. Nur bei entsprechend beeinflusstem Character des Phenolkerns vermag das an den Sauerstoff gebundene Halogen seine Stellung zu behaupten. So vermag dieser Auffassung entsprechend bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phenol erst nach dreimaliger Uebertragung auf den Kern das Brom sich an der Hydroxylgruppe zu halten unter Bildung von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3OBr$.[3])

Auch Anilin scheint sich ähnlich zu verhalten. In Acetanilid z. B.[4]), sowie in dem Carbamidophenol von Schmitt und Jacoby[5]) substituirt Chlor zunächst den noch übrigen Wasserstoff der Amidgruppe. Erst in der Wärme bewerkstelligte sich die Uebertragung auf den aromatischen Kern.[6])

überträgers von einem Molekül auf andere noch nicht entsprechend chlorirte Moleküle, in welcher Weise ferner der Grad der Chlorirung eine Rolle spielt, muss dahingestellt bleiben.

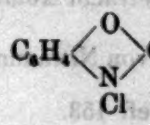
[1]) Vergl. Claus, Ber. 1887, S. 1424.

[2]) Vergl. z. B. Berthelot, Wied. Beibl. 1885, S. 400.

[3]) Ber. 1885, Ref. 246. Dabei soll nur etwa $^1/_4$ der bei Substitution von Kernwasserstoff auftretenden Wärmemenge frei werden.

[4]) Bender, Ber. 1886, 2273. Zunächst entsteht $C_6H_5NCl.OC_2H_3$.

[5]) Vergl. dies. Journ. 37, 33. Das erste Einwirkungsprodukt ist:



[6]) Selbst die mittelst Salpetersäure unmittelbar einzuführende Nitrogruppe substituirt bei entsprechend beeinflusster Amidogruppe, wie solche

Bei noch indifferenterem Charakter der Amidgruppe, wie solcher z. B. in Acetamid in Betracht zu kommen scheint, beobachtet man als erste Wirkung Anlagerung des Halogens.

Der völligen Uebereinstimmung des Phenols mit dem Anilin und dem Toluol steht allerdings der saure Character des Phenolhydroxyls im Weg.

Ich war Anfangs auch geneigt, die Verschiedenheit der Wirkungsweise von Chlor und Brom mit dem Umstand in Zusammenhang zu bringen, dass das Chlor ein Gas und noch ziemlich weit von seinem Condensationspunkt entfernt, das Brom dagegen eine Flüssigkeit ist. Die nächstliegende Vermuthung, dass dem wärmereichsten Körperzustand, also dem Chlor, die grösste Reactionsfähigkeit zukommt, würde mit vorstehender Auffassung des Verhaltens von Toluol ihre Bestätigung finden. Wärme vermag jedoch nicht allein zu chemischer Verbindung, sondern auch zu chemischer Zersetzung anzuregen. In Folge dessen kann auch Entziehung von Wärme, also Kälte zu chemischer Verbindung Anlass werden. Auch der unter bedeutender Wärmeabgabe aus weissem Phosphor enttsehende rothe Phosphor z. B. soll sich mit Jodsäure[1]) sowohl, wie mit Sulfurylchlorid[2]) bedeutend leichter umsetzen, als der im Allgemeinen weit reactionsfähigere weisse Phosphor.

Das Endresultat einer chemischen Umsetzung darf nach dem, was über die Reactionsweise von Chlor und Brom mit Toluol gesagt wurde, überhaupt nicht als maassgebend für die Reactionsfähigkeit betreffender Aggredienzien betrachtet werden. Der Mechanismus chemischer Reactionen wird ja sicher nicht ausschliesslich durch betreffende Radicale, deren Substitution oder sonstige Veränderung allenfalls das Endresultat bildet, bestimmt, sondern in mehr oder minder hohem Grade immer auch durch die anderweitigen Molekülbestandtheile.

Bei der Wirkung von Chlor auf Ester nun ist Substitution

---

z. B. in Dinitroäthyltoluidin in Betracht kommt, den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff unter Bildung von Nitramin $C_6H_2(NO_2)_2 . CH_3 . N\begin{matrix}NO_2\\C_2H_5\end{matrix}$; van Romburgh, Ber. 1885, Ref. 153.

[1]) Rep. f. Pharm. 25, 641.

[2]) Ber. 1882, S. 1736.

im Alkoholradical, sowie Spaltung in Säurechlorid und Aldehyd als ein der Chlorirung des Toluols in der Seitenkette entsprechender Vorgang aufzufassen, indem auch der Spaltung voraussichtlich die Bildung eines nicht existenzfähigen Substitutionsproduktes vorhergeht.

Dem Verhalten von Toluol ist ferner noch das von Phenylacetat an die Seite zu stellen. Es findet analog wie dort an das basische Methyl, so hier an den das basische Radical bildenden aromatischen Kern Anlagerung statt, welch' letztere die weitergehende Einwirkung, resp. die Spaltung in Acetylchlorid und Monochlorphenol begünstigt, anderntheils aber auch unmittelbare Umsetzung mit Kernwasserstoff im Gefolge hat. Wärme ist der letzteren förderlich, ebenso allerdings auch Chlorüberträger.

In Benzylacetat endlich wird der für Chlor wie Brom zunächst in Betracht kommende Angriffspunkt, resp. das zwischen Phenyl und Carbonyl eingeschlossene CH_2 analog dem Methyl von Toluol in Wirklichkeit schwerer als mit Chlor reagiren.

Ebenso jedoch, wie bei Toluol dem Brom an sich schon seine geringere Reactionsfähigkeit mit dem Methylwasserstoff glatte Bromirung des Kerns ermöglicht, scheint sich in Benzylacetat mit der Anlagerung von Brom an CH_2 ein der glatten Umsetzung mit dem aromatischen Kern sowohl, wie auch der glatten Abspaltung der Essigsäuregruppe entsprechend günstiges Affinitätsverhältnis herzustellen.

Voraussichtlich dürfte übrigens bei all' diesen Umsetzungen auch die dem flüssigen Körperzustand eigene Gruppirung der Moleküle und die von chemischer Veränderung unzertrennliche Beeinflussung dieser Gruppirungs- und Lagerungsverhältnisse eine Rolle spielen.

Stuttgart, Org.-Lab. von Prof. Hell.

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

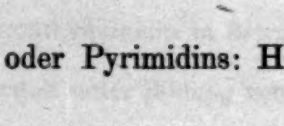
II. Abhandlung.[1])

Ueber einige dimolekulare und trimolekulare Nitrile;

von

E. von Meyer.

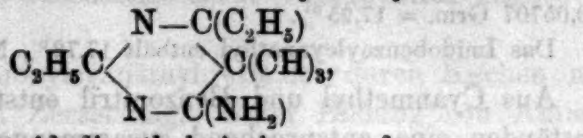
In einer Mittheilung über „dimolekulares Cyanäthyl“[1]) habe ich für die Annahme, dass dasselbe als Imidopropionylcyanäthyl: $C_2H_5 . C(NH) . CH(CH_3)CN$ zu betrachten sei, einige Beweise beigebracht. Die folgenden Beobachtungen, namentlich die sich anschliessenden Versuche von R. Holtzwart über „dimolekulares Cyanmethyl“ und von R. Wache über andere Verbindungen analoger Zusammensetzung mögen zur Erweiterung unserer Kenntnisse von dieser neuen Körperclasse dienen. Es lag nahe, Beziehungen der dimolekularen Nitrile zu den trimolekularen, Kyanäthin und ähnlichen Basen, zu suchen. Dieses Bestreben führte zur Entdeckung einer andern Entstehungsweise derartiger Verbindungen, und zwar nicht nur der aus 3 Mol. eines und desselben Nitrils hervorgehenden, sondern auch solcher, die durch Zusammentreten verschiedener Cyanide erzeugt werden.

Auf die Constitution des Kyanäthins und der entsprechend zusammengesetzten Körper fiel helles Licht durch synthetische Versuche, welche den Beweis geliefert haben, dass die Kyanalkine als Abkömmlinge des noch unbekannten Miazins oder Pyrimidins:  zu betrachten sind.[2])

[1]) I. Abhandlung s. dies. Journ. [2] **38**, 336.

[2]) Vergl. meine vorläufige Mittheil., dies. Journ. [2] **39**, 156.

Das Kyanäthin selbst ist Amidomethyldiäthylmiazin:



das Kyanmethin Amidodimethylmiazin u. s. f.

In der Bezeichnungsweise dieser und entsprechend zusammengesetzter Verbindungen bin ich den empfehlenswerthen Vorschlägen O. Widman's[1]) gefolgt. Die Begründung der eben berührten Ansicht über die Constitution jener trimolekularen Nitrile ist einer in Kürze folgenden Abhandlung vorbehalten.

1. Dimolekulare Nitrile.

Imidobenzoylcyanäthyl: $C_6H_5 . C(NH) . CH(CH_3)CN$.

Diese Verbindung bildet sich aus gleichen Molekülen Benzonitril und Cyanäthyl durch Vermittelung von Natrium unter gleichen Verhältnissen, wie das Imidopropionylcyanäthyl aus 2 Mol. Cyanäthyl.[2]) Man darf also annehmen, dass zuerst entstandenes Natriumcyanäthyl mit Cyanphenyl sich zu der Verbindung: $C_6H_5 . C(NNa) . CH(CH_3)CN$ vereinigt, welche, durch Wasser zerlegt, neben Natronhydrat das Imidobenzoylcyanäthyl liefert.

Bringt man zu der absolut ätherischen Lösung von Propionitril (12 Grm.) und Benzonitril (21 Grm.) Natrium (4,5 Grm.), so beginnt allmählich eine nach und nach lebhafter werdende Reaction, bei der sich das Natrium in eine rothe, krümliche Masse umwandelt; diese wird mit Wasser digerirt, welches das Aetznatron und das secundär gebildete Cyannatrium aufnimmt. Das zurückbleibende halbfeste Produkt presst man zwischen Gypsplatten. Zur Reinigung desselben eignet sich Lösen in wenig Essigäther und Ausfällen durch Petroläther; durch einmalige Wiederholung dieses Verfahrens erhält man die Verbindung rein in weissen, schief abgeschnittenen Prismen, welche gegen 97° schmelzen.

0,1103 Grm. derselben lieferten 15,9 Ccm. N bei 7° und 756 Mm. Druck = 0,0195 Grm. N = 17,5%.

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 189.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 337.

0,3181 Grm. gaben 48 Ccm. N bei 12° und 761 Mm. Druck = 0,05707 Grm. = 17,95 %.

Das Imidobenzoylcyanäthyl enthält 17,72 % N.

Aus Cyanmethyl und Benzonitril entsteht unter gleichen Umständen eine entsprechend zusammengesetzte Verbindung, über welche Hr. Holtzwart demnächst berichten wird.

Das Verhalten des Imidobenzoylcyanäthyls zu Mineralsäuren ist genau dem des „dimolekularen Cyanäthyls" analog.[1]) Mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt, geht jenes in ein schwerflüssiges Oel über; die ätherische Lösung des letzteren, mit Aetzkalk getrocknet, hinterlässt ein Liquidum, welches allmählich eisblumenähnlich erstarrt; es riecht in der Wärme aromatisch, jedoch wenig angenehm. Diese Verbindung hat die zu erwartende Zusammensetzung des α-Benzoylcyanäthyls oder α-Cyan-Aethylphenylketons:

$$C_6H_5 . CO . CH(CH_3)CN,$$

ist also durch Eintritt eines At. Sauerstoff an Stelle von Imid aus dem Imidobenzoylcyanäthyl hervorgegangen.

0,1897 Grm. lieferten 14 Ccm. N bei 7° und 756 Mm. Druck = 0,01689 Grm. N = 8,89 % N; berechnet 8,80 % N.

Secundär bilden sich bei der Zersetzung des Imidobenzoylcyanäthyls Blausäure und etwas Kohlensäure.

Zur Kenntniss des Imidopropionylcyanäthyls.

Um die früher gemachte Annahme über Bildungsweise und Constitution des Imidopropionylcyanäthyls zu prüfen, sind noch einige Versuche angestellt worden. Zuerst sollte die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindung des genannten Körpers Aufschluss geben, ob Abkömmlinge von der muthmasslichen Zusammensetzung:

$$C_2H_5 . C(NR') . CH(CH_3)CN$$

zu gewinnen seien. Jedoch stand ich von der näheren Erforschung des schon untersuchten Verhaltens von Jodmethyl ab, als mir aus dem zweiten Heft des Bulletin de la soc. chim. bekannt wurde, dass die Hrn. Hanriot und Bouveault mit

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 339.

diesem Gegenstande beschäftigt seien (bezügl. ihrer Ansichten s. weiter unten).

Das Imidopropionylcyanäthyl erleidet durch Kochen mit Wasser allmählich Zersetzung. Unter Bildung von Ammoniak destillirt ein Oel über, welches mit dem Propionylcyanäthyl identisch ist. Sodann entsteht nach und nach ziemlich viel Cyanwasserstoff (auch Kohlensäure) und ein flüchtiger Körper, welcher ammoniakalische Silber- und Kupferlösung stark reducirt, vielleicht Oxydiäthylketon, dessen Bildung leicht erklärlich wäre. Ein Produkt, dem analog, welches nach der Untersuchung von R. Holtzwart[1]) aus dem „dimolekularen Cyanmethyl" durch Kochen mit Wasser hervorgeht, konnte nicht beobachtet werden.

Zur Charakterisirung des α-Propionylcyanäthyls wurde sein Verhalten zu Fünffach-Chlorphosphor untersucht. Das aus 12 Grm. Imidopropionylcyanäthyl durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether u. s. w. erhaltene Oel, erwärmte man mit etwas mehr als 1 Mol. PCl_5. Die Reaction vollzog sich unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff; nach kurzem Erhitzen des Produktes auf 120°—125° wurde es in Wasser eingetragen und sodann mit Wasserdampf behandelt, welcher ein gelbliches Oel von durchdringendem Geruch mit sich führte. Dasselbe ging grösstentheils zwischen 172° und 177° über; seine Zusammensetzung: C_6H_8ClN war die vorausgesehene. Der Geruch des Oeles erinnert an den der Nitrile, ist aber schärfer, weniger angenehm; in Wasser sinkt es unter.

0,2951 Grm. des Oeles gaben 28,8 Ccm. N bei 19° und 747 Mm. Druck = 0,03254 Grm. N = 11,03 %.

0,2706 Grm. lieferten, mit CaO verbrannt etc., 0,3203 Grm. AgCl u. 0,022 Grm. Ag = 0,0742 Grm. Cl = 27,42 %.

Die Verbindung C_6H_8ClN enthält 10,82 % N und 27,35 % Cl.

Die Entstehung des Körpers lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_2H_5 . CO . CH(CH_3)CN + PCl_5 = C_2H_5 . CCl . C(CH_3)CN + HCl + POCl_3.$$

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 344 und die später erscheinende Abhandlung von Holtzwart.

Primär mag sich das Dichlorid: $C_2H_5 . CCl_2 . CH(CH_3)CN$ bilden, welches aber unter den obwaltenden Bedingungen 1 Mol. HCl verliert. Die neue Verbindung kann also als das Nitril der α-Methyl-β-Aethylchloracrylsäure:

$$(C_2H_5)Cl . C . C . (CH_3)CN$$

betrachtet werden. Die letztere daraus darzustellen, gelang nicht, weder mittelst Alkali noch durch Erhitzen mit Salzsäure. Durch diese Agentien wird aus dem Nitril Ammoniak abgespalten, jedoch geht die Einwirkung weiter, als zur Bildung jener Säure. Erhitzt man z. B. die Verbindung mit mässig concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150°, so löst sich daraus Kohlensäure ab, und neben andern Produkten entsteht Diäthylketon, dessen Bildung ebenso zu erklären ist, wie seine früher mitgetheilte Entstehung aus Propionylcyanäthyl, insofern dieses wohl zuerst erzeugt wird:

$$C_2H_5 . CCl . C . (CH_3)CN + H_2O = C_2H_5 . C . O . CH(CH_3)CN + HCl.$$

Dieses Verhalten des gechlorten Nitrils steht in Einklang mit der Beobachtung Koll's[1]) über die sogen. α-Aethyl-β-chlortetracrylsäure: $CH_3 . CCl . C(C_2H_5) . COOH$, welche der obigem Nitril zugehörigen Säure: $C_2H_5 . CCl . C(CH_3)COOH$ isomer ist; denn dieselbe wird ebenfalls leicht in Kohlensäure und ein Keton: das Methylpropylketon gespalten.

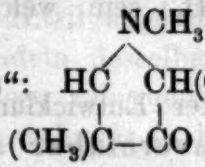
Die Ausbeute an dem gechlorten Nitril ist ziemlich gering; nach dem Uebertreiben desselben mit Dampf bleibt eine gelbe Lösung nebst einer zähen Masse zurück; bestimmte chemische Verbindungen konnten daraus nicht isolirt werden.

Zur Frage nach der Constitution der „dimolekularen Nitrile".

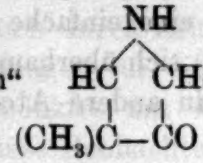
Meine Auffassung, dass das „dimolekulare Cyanäthyl" Imidopropionylcyanäthyl und das mit Säuren daraus hervorgehende Produkt α-Propionylcyanäthyl sei, ist von den Herren Hanriot und Bouveault im letzten Heft des *Bulletin de la soc. chim.* (Bd. 51, S. 176) einer Kritik unterzogen und als unzulässig bezeichnet worden. Dieselben haben die durch Einwirkung von Natrium auf in Aether oder Benzol gelöstes

[1]) Ann. Chem. 249, 320.

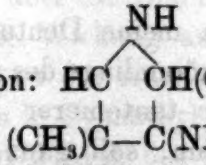
Cyanäthyl entstehende Natriumverbindung mit Jodmethyl behandelt und aus dem Produkte dieser Reaction eine Methylverbindung: $C_7H_{11}NO$ gewonnen, für welche sie die Constitution eines „Trimethylpyrolons“:



zu haben glauben. Sie schliessen nun rückwärts, dass das von mir als Propionylcyanäthyl gekennzeichnete Produkt „Dimethylpyrolon“



sei, dem „dimolekularen Cyanäthyl“ also die Constitution:



zukomme.

Auf die Zulässigkeit der obigen Ansicht über die Constitution eines „Trimethylpyrolons“ will ich nicht eingehen. Nach meinen darüber gesammelten Erfahrungen[1]) kommt demselben eine andere Constitution zu, als jenen beiden von mir aufgefundenen nnd untersuchten Verbindungen, welche Hanriot und Bouveault als dem Trimethylpyrolon analog zusammengesetzt ansehen. Diese Auffassung würden die Letzteren kaum geäussert haben, wenn sie das von mir festgestellte Verhalten der beiden Körper in genaue Erwägung gezogen hätten. Denn es ist doch kaum anzunehmen, dass Verbindungen, welche dem Pyrrol nahe stehen, durch Kochen mit Kalilauge[2]) in Ammoniak und Propionsäure, sowie partiell in Cyanwasserstoff (schon durch Wasser, s. ob.) gespalten werden. Ferner ist die leichte Zerlegung des „dimolekularen Cyanäthyls“ in Cyanäthyl, resp. Propylamin durch Reduction mit jener Auffassung schwer vereinbar, folgt dagegen ganz ungezwungen aus der meinigen.

Die oben mitgetheilten Thatsachen sprechen noch gewichtiger gegen jene Ansicht der Hrn. Hanriot und Bouveault.

Nach dieser muss das mittelst Fünffach-Chlorphosphor

[1]) Schon vor einigen Monaten hatte ich denselben Körper in Händen, verschob aber das eingehende Studium desselben.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 341.

erhaltene Chlorid: C_6H_8ClN α-γ-Dimethyl-β-Chlorpyrrol,

sein, welches gewiss nicht von verdünnter Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak zerlegt wird. Gänzlich unvereinbar aber mit jener Auffassung (von Hanriot und Bouveault) bleibt die Bildung des oben beschriebenen Imidobenzoylcyanäthyls; denn an der Entstehung von „Pyrolon"-verbindungen können, wie eine einfache Ueberlegung lehrt, tertiäre Nitrile (Benzonitril) sich überhaupt nicht betheiligen, weil sie keinen Wasserstoff an andere Atome abzugeben vermögen.

Sonach halte ich meine Deutung der in Rede stehenden Verbindungen als Abkömmlinge des Cyanäthyls aufrecht. Dass daneben die Annahme tautomerer Formen dieser Körper in Betracht kommen kann, soll ganz und gar nicht in Abrede gestellt werden, z. B.:

C_2H_5		C_2H_5
$\dot{C}(NH_2)$	tautomer	$\dot{C}(NH)$
$\dot{C}(CH_3)CN$		$\dot{C}H(CH_3)CN$
Amidopropyliden-cyanäthyl		Imidopropionyl-cyanäthyl.

Die tautomere Form des Propionylcyanäthyls wäre das Oxypropylidencyanäthyl: $C_2H_5 . C(OH) . C(CH_3)CN$.

Jedenfalls ist die Interpretation, welche die Hrn. Hanriot und Bouveault von diesen Verbindungen gegeben haben, als thatsächlich widerlegt anzusehen.

2. Zur Kenntniss einiger trimolekularer Nitrile.

Das Kyanäthin, sowie entsprechend zusammengesetzte Basen, das Kyanmethin, Kyanpropin u. a. waren früher als Produkte der directen Einwirkung von Natrium auf die Nitrile bekannt; und zwar erwiesen sich nur die primären Cyanide fähig[1]), solche Kyanalkine zu bilden. Auf andere Weise erhält

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 396 ff.

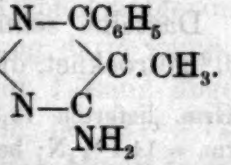
man Kyanäthin, wie von mir kurz mitgetheilt wurde[1]), durch Erhitzen des Gemisches von Natrium-Imidopropionylcyanäthyl und Cyannatrium mit Propionitril im Rohr auf 150°. Der Rohrinhalt ist, wenn nicht zuviel Nitril angewandt war, krystallinisch erstarrt. Durch Behandeln desselben mit Wasser gewinnt man das Kyanäthin nahezu rein und in guter Ausbeute; aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz es bei 190°.

0,1631 Grm. lieferten 36,4 Ccm. N bei 18° und 757 Mm. Druck = 0,04186 Grm. N = 25,7; berechnet 25,45 % N.

Auch durch Erhitzen des obigen Gemisches von Natriumverbindungen für sich auf 150° erhält man, nach Behandeln des Produktes mit Wasser, Kyanäthin in reichlicher Menge.

Diese Beobachtungen über die Bildung des letzteren, sowie die nachfolgenden über die Wirkung anderer Nitrile auf jene Natriumverbindung führen zu der Annahme, dass dieselbe sich unter solchen Bedingungen in Cyanäthyl und Natriumcyanäthyl spaltet, welches sofort mit 2 Mol. des vorhandenen Nitrils in Wechselwirkung tritt. So ist die Möglichkeit gegeben, Kyanalkine gemischter Art zu erzeugen. Sowohl primäre, als auch secundäre und tertiäre Cyanide, treten unter den angegebenen Umständen in Reaction.

Kyandiphenyläthin: $C_{17}H_{15}N_3$, rationell Amido-Methyldiphenylmiazin:



Unter der ersteren kürzeren Bezeichnung soll die durch Zusammentreten der Elemente von 1 Mol. C_2H_5CN und 2 Mol. C_6H_5CN entstehende Verbindung beschrieben werden. Zu ihrer Darstellung wird das noch ätherfeuchte Produkt der Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl (in Aether) mit dem etwa gleichen Gewicht Benzonitril 3 Stunden lang auf 150° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Den nach dem Erkalten nahezu festen Inhalt behandelt man zuerst mit wenig Aether, welcher ölige Beimengungen, sowie wenig von der neuen Verbindung löst, sodann mit Wasser. Das hiernach nicht Gelöste krystallisirt

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 412.

man aus Weingeist um und erhält das Kyandiphenyläthin in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen, welche denen des Kyanäthins sehr ähnlich sind. Dasselbe schmilzt zwischen 172° und 173°, wird aber schon gegen 170° weich; es löst sich kaum in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, in letzterem jedoch leichter, als Kyanäthin. Die Analysen führten zu der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_3$:

0,1569 Grm. gaben 0,4493 Grm. CO_2 u. 0,0853 Grm. H_2O = 78,05 % C u. 6,0 % H.

0,7825 Grm. gaben 108 Ccm. N bei 15° und 750 Mm. Druck = 0,12634 Grm. N = 16,15 % N.

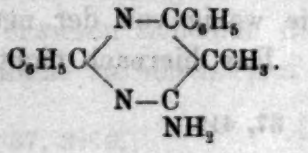
0,1932 Grm. lieferten 26,0 Ccm. N bei 4° und 747 Mm. Druck = 0,03138 Grm. N = 16,25 % N.

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{17}	78,15	78,05	—	—
H_{15}	5,78	6,04	—	—
N_3	16,07	—	16,15	16,25.
	100,00			

Das Kyandiphenyläthin hat ausgesprochen basische Eigenschaften, bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Das schwefelsaure scheidet sich aus verdünnter Lösung in feinen Nadeln, das salzsaure in Prismen ab. Löst man die Base in concentrirter Salzsäure, so beginnt bald das Salz in kurzen Prismen zu krystallisiren, zumal nach dem Reiben mit einem Glasstabe. Dasselbe schmilzt bei 238° unter Zersetzung und hat, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung: $C_{17}H_{15}N_3 . HCl$.

0,106 Grm. lieferten 13,3 Ccm. N bei 17° und 754 Mm. Druck = 0,0153 Grm. = 14,4 % N; berechnet 14,12 %.

Für die Deutung der Constitution des Kyandiphenyläthins ist die Beobachtung wichtig, dass dasselbe sich beim Erhitzen mit Salzsäure ganz analog dem Kyanäthin verhält: gleich diesem geht jenes unter Austausch von Amid gegen Hydroxyl in eine „Oxybase“: $C_{17}H_{14}N_2O$ über. Hieraus darf geschlossen werden, dass dem Kyandiphenyläthin folgende Constitution zukommt:



Wo im Kyanäthin zweimal Aethyl fungirt, sind in der neuen Base zwei Phenyle enthalten.

Erhitzt man das Kyandiphenyläthin mit starker Salzsäure im Rohr auf 170° und versetzt die erkaltete Lösung, welche Salmiak abgeschieden hat, mit Wasser, so erhält man eine reichliche Fällung der schneeweissen „Oxybase". Sie hat kaum noch basische Eigenschaften, verhält sich vielmehr wie eine schwache Säure oder wie ein Phenol, da sie von Alkalilösungen aufgenommen, aber daraus durch Uebersättigen mit Kohlensäure abgeschieden wird. Aus siedendem Alkohol krystallisirt sie in Büscheln kleiner, wolliger Nadeln; in kaltem Alkohol ist sie kaum löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 256°. Rationell ist sie als Oxy-Methyldiphenylmiazin zu bezeichnen. Die gleiche Verbindung bildet sich auch durch gemässigte Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyandiphenyläthin in Eisessiglösung.

0,2266 Grm. derselben lieferten 21,3 Ccm. N bei 14° und 748 Mm. Druck = 0,02443 Grm. N = 10,78 %; berechnet 10,7 % N.

Durch Behandeln der Oxybase mit Jodmethyl in methylalkoholisch-alkalischer Lösung geht dieselbe, genau wie die Oxybase des Kyanäthins, in ein Methylderivat über, welches nach dem Digeriren der rückständigen Masse mit Wasser hinterbleibt und leicht von kaltem Alkohol aufgenommen wird, während die ursprüngliche Verbindung darin kaum löslich ist. Durch Umkrystallisiren der aus der Lösung abgeschiedenen Prismen erhielt man den Körper rein, bei 121°—122° schmelzend. Nach einer Stickstoffbestimmung besass er die erwartete Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N(NCH_3)O$.

0,152 Grm. gaben 13,5 Ccm. N bei 18° und 760 Mm. Druck = 0,01559 Grm. = 10,25 % N; berechnet 10,15 %.

Für die Art, wie primäre Cyanide mit dem oft erwähnten Gemisch von Cyannatrium und der Natriumverbindung des dimolekularen Cyanäthyls in Wechselwirkung treten, kann das Verhalten des Propionitrils zu demselben als Beispiel dienen (s. S. 195). Ferner ist von Hrn. Wache die Wirkung des Cyanäthyls auf das Produkt aus Propylcyanid und Natrium eingehend studirt worden; er hat auf diese

Weise Kyandiäthylpropin erhalten (vergl. seine Abhandlung).

Das secundäre Isopropylcyanid $CH(CH_3)_2CN$ scheint nach den bisher angestellten Versuchen auf jenes natriumhaltige Gemisch bei 160° etwas anders zu wirken, als Cyanäthyl und das tertiäre Cyanphenyl. Von dem unter gleichen Bedingungen erhaltenen Produkte wurde das flüssige Nitril abgegossen, der Rückstand mit wenig Aether gewaschen, dann abgepresst und mit Wasser digerirt. Durch Umkrystallisiren des Ungelösten aus schwachem Weingeist erhielt man glänzende, anscheinend rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 153°—154°; sie erinnern in ihrem Aussehen an das Kyanmethäthin.[1]) Die Analyse derselben führte zur Zusammensetzung: $C_{10}H_{17}N_3$, wonach diese Base durch Zusammentreten von 1 Mol. Isopropylcyanid und 2 Mol. Propionitril entstanden zu denken ist; sie kann als Amido-Methyläthylisopropylmiazin bezeichnet werden.

0,2527 Grm. derselben gaben 0,228 Grm. H_2O und 0,6226 Grm. CO_2 = 10,0% H und 67,1% C.

0,1558 Grm. lieferten 33,1 Ccm. N bei 21° und 752 Mm. Druck = 0,03727 Grm. = 23,99% N.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	67,0	67,1
H_{17}	9,5	10,0
N_3	23,5	23,99

Die nähere Zusammensetzung dieser Base, d. h. die specielle Function des Isopropyls ist noch nicht ermittelt. Die Bemühungen, neben derselben das erwartete Kyandiisopropyläthin: $C_{11}H_{19}N_3$ aufzufinden, sind bislang ohne Erfolg gewesen; jedoch sei bemerkt, dass diese Versuche zur Erreichung des gedachten Zweckes in grösserem Maassstabe, als bisher, ausgeführt werden müssen.

Leipzig, Mitte Februar 1889.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 112.

Ueber Orthonitroäthylanilin und einige Derivate desselben;

von

A. Hempel.

(Vorläufige Mittheilung.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Weddige habe ich eine Untersuchung über Alkylorthonitroaniline und Alkylorthophenylendiamine begonnen und zuerst die Aethlverbindungen dargestellt.

Orthonitroäthylanilin: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NHC_2H_5\end{cases}$ entsteht durch Erhitzen von Orthonitrophenyl-Aethylenäther mit alkoholischem Aethylamin auf 140°. Dasselbe ist ein orangerothes Oel, welches nicht unzersetzt zu destilliren vermag. Von concentrirten Säuren wird es gelöst, jedoch auf Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden.

Dinitroäthylanilin: $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\\NHC_2H_5\end{cases}$. Wird obiges Nitroäthylanilin in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht ein fester Körper, welcher aus Alkohol in citronengelben Nadeln von 113°—114° Schmelp. krystallisirt.

Orthonitronitrosoäthylanilin. — In salzsaurer Lösung wird o-Nitroäthylanilin durch Eintragen von Natriumnitrit in Nitronitrosoäthylanilin umgewandelt, welches aus Alkohol oder Eisessig in langen, gelben Nadeln von 32° Schmelzpunkt krystallisirt. Aus demselben durch Reductionsmittel o-Amidophenyläthylhydrazin darzustellen, sind bis jetzt ohne Erfolg gewesen.

Orthoamidoäthylanilin (Aethylorthophenylendiamin): $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NHC_2H_5\end{cases}$, ein bei 249° siedendes, farbloses Oel, wird durch Reduction des Orthonitroäthylanilins mit Zinn und Salzsäure erhalten; es färbt sich an der Luft und am Licht allmählich dunkelroth.

O-Amido-Aethylacetanilid: $C_6H_4N_2H_2\begin{matrix}C_2H_5\\COCH_3\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das in Aether gelöste o-Amidoäthylanilin, ist ein schneeweisses, krystallinisches Produkt, welches bei 104° schmilzt und sich leicht bräunt. Aus seinen Lösungen in Säuren wird es durch Alkalien flockig gefällt.

Aethenyl-o-äthylphenylendiamin $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C_2H_3$.
(C_2H_5)

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen, rhombischen Tafeln oder Prismen von 178° Schmelzpunkt.

Nachdem ich über diese Körper eingehendere Versuche angestellt habe, werde ich ausführlich darüber berichten.

Leipzig, Laboratorium von A. Weddige, Febr. 1889.

Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Alkalien;

von

C. Barfoed.

(Schluss.)

II.

Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Ammoniak.[1])

Obgleich mehrere werthvolle Untersuchungen über die schwarzgrauen bis schwarzen Niederschläge, welche die Quecksilberoxydulverbindungen durch Behandlung mit Ammoniak geben, vorliegen, so ist doch die Frage, ob diese Niederschläge solche Verbindungen sind oder enthalten, die sich vom Quecksilberoxydul ableiten, nicht genügend aufgeklärt worden. Einige derselben werden allgemein für bestimmte Verbindungen angesehen, und diesen hat man Formeln beigelegt, die nach der ganzen Menge des darin enthaltenen Quecksilbers berechnet sind; und gleichfalls wird gewöhnlich angenommen, dass auch diejenigen Niederschläge dieser Art, von denen man weiss, dass sie freies Quecksilber und Abkömmlinge des Quecksilberoxyds enthalten, gleichzeitig Verbindungen, die von dem Quecksilberoxydul abzuleiten sind, enthalten. Andererseits hat aber Lefort[2]) schon vor mehr als 40 Jahren mitgetheilt, dass, soweit seine Erfahrung reicht, dieselben alle freies Quecksilber enthalten, da sie, ähnlich den Kaliniederschlägen, Gold zu amalgamiren vermögen. Mit Guibourt[3]) nahm er an, dass die Kaliniederschläge nur Gemische aus Quecksilber und Quecksilberoxyd sind, und ferner war er der Ansicht, dass der Unter-

---

[1]) Mitgetheilt in der Sitzung der Kgl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften am 24. April 1885. Gedruckt in: „Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selkabs Forhandlinger, Kjóbenhavn 1885." — I. Abhandlung, s. dies. Journ. [2] 38, 441.

[2]) In einem Anhange zu seiner Abhandlung über einige Quecksilberoxydulsalze: Journ. de pharm. et de chim., 8, 5 (1845).

[3]) Dass diese Annahme unrichtig ist, habe ich im ersten Abschnitte dieser Mittheilung nachgewiesen.

schied zwischen der Einwirkung von Kali und Ammoniak auf die Oxydulsalze derselbe ist, als bei ihrer Einwirkung auf die Oxydsalze (. . . que l'ammoniaque ne diffère de la potasse et de la soude que par l'action propre, qu'elle exerce sur les bisels de mercure . . . a. a. O. S. 17). So hat er die Anschauung aufgestellt, dass die Ammoniakniederschläge der Quecksilberoxydulsalze nur Gemische aus feinem Quecksilber und den Ammoniakniederschlägen der entsprechenden Oxydsalze sind, dass also z. B. der Niederschlag des Chlorürs ein Gemisch aus metallischem Quecksilber und „Weissem Präcipitat" (Mercuriammoniumchlorid) ist, währenddem er sonst nach Kane für eine, der empirischen Formel Hg_2H_2NCl entsprechende Verbindung (Mercuroammoniumchlorid) angesehen wird. Directe Beweise dafür, dass sie solche Gemische sind, giebt Lefort nicht. Er stützt sich nur darauf, dass sie Gold amalgamiren, und dass sie beim Auswaschen mit Wasser oder beim Behandeln mit mehr Ammoniak ein der grösseren oder kleineren Widerstandsfähigkeit der angenommenen Oxydverbindungen entsprechendes Verhalten zeigen. Es kann deswegen auch nicht überraschen, dass man seinen Ansichten keine grosse Aufmerksamkeit geschenkt hat[1]), sondern fortwährend die Niederschläge für wirkliche Oxydulverbindungen oder Gemische, die solche enthalten, ansah.

Das Folgende wird jedoch zeigen, dass Lefort Recht hat, insofern die Niederschläge auf gewöhnliche Weise, nämlich durch Zusatz einer zur völligen Zersetzung der Quecksilbersalze genügenden Menge Ammoniak, dargestellt werden. Ich muss aber hinzufügen, dass bei unvollständiger Zersetzung des Quecksilbersalzes Niederschläge anderer Art entstehen können — dies ist z. B. bei dem Mercuronitrat sicher der Fall — und was diese Niederschläge betrifft, so hat Lefort nicht Recht (vergl. S. 206 Anm.).

In dieser Mittheilung werde ich allein diejenigen Niederschläge behandeln, welche auf erstere Weise, also durch über-

---

[1]) Beispielsweise kann angeführt werden, dass Berzelius, obgleich er in seinem Jahresbericht f. 1846, S. 186 einen ziemlich ausführlichen Auszug aus Lefort's Abhandlung über die ungemischten Quecksilberoxydulsalze giebt, alles das völlig unberücksichtigt lässt, was in dem Anhange dazu über die Ammoniakniederschläge gesagt ist.

schüssiges Ammoniak, erhalten werden. Bevor ich aber zur Besprechung der einzelnen Niederschläge übergehe, schicke ich einige Bemerkungen über dieselben im Allgemeinen voraus.

Zunächst sei in aller Kürze bemerkt, dass Lefort's Angabe, sie enthalten freies Quecksilber, richtig ist. Mit Rücksicht hierauf habe ich mehrere derselben, nämlich die aus den salpetersauren, schwefelsauren, oxalsauren und essigsauren Salzen, sowie aus dem Chlorür und Bromür erhaltenen, untersucht, und indem ich nach den früher (I. Abhandlung) beschriebenen Methoden arbeitete, fand ich, dass sie alle in ganz frischem Zustande ein Blech aus chemisch reinem Golde stark amalgamiren, und dass sie, unter einer Glocke neben einer Schale mit Goldchloridlösung angebracht, bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilberdämpfe abgeben, welche das Goldchlorid reduciren.

Was ich aber eingehender besprechen muss, ist ein anderes für die vorliegende Frage sehr wichtiges Verhalten, welches sie beim Liegen an der Luft, sowohl im Dunkeln wie im Lichte und sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 100° zeigen. Sie verlieren nämlich dann die schwarze oder schwarzgraue Farbe, die sie in frisch gefälltem oder getrocknetem Zustande besitzen, und werden nach einiger Zeit grauweis, gelblichweiss bis ganz weiss. Diese Aenderung verläuft im Ganzen unter denselben Umständen, wie beim Natronniederschlage; ich bemerkte dieselbe auch zuerst bei einigen Flocken des aus dem Chlorür erhaltenen Niederschlages, die bei dessen Auswaschen durch Decantiren auf dem Glase sitzen geblieben waren, und die am nächsten Tage ganz weiss waren, obgleich alles Chlorammonium ausgewaschen war. Dieses stimmt, wie man sieht, nicht nur damit überein, dass die Niederschläge Gemische sind, die freies, also direct verdunstendes Quecksilber enthalten, sondern deutet auch darauf hin, dass sie solche Gemische, wie von Lefort angenommen, sind. Um hierüber Kenntniss zu erhalten, habe ich einige derselben, und besonders solche, von welchen ältere Analysen, womit ich meine Resultate vergleichen konnte, vorliegen, nach denselben Methoden, die bei dem Natronniederschlage benutzt wurden, untersucht. Ich schicke noch ein für alle Mal die Bemerkung voraus, dass, wo eine Wägung der Niederschläge stattfand,

dieselben in nur ausgewaschenem Zustande auf gewogenen Glasplatten ausgestrichen, darauf über Schwefelsäure getrocknet wurden u. s. w. Nachdem sie der Luft ausgesetzt gewesen waren, bis sie weiss oder hell waren, wurden sie, insofern die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur stattfanden, wieder vor der Wägung über Schwefelsäure aufbewahrt u. s. w. In den einzelnen Versuchen wurden gewöhnlich einige Decigramm in Arbeit genommen. Mehr kann man wohl nicht anwenden, da die Versuche dann leicht weniger gut gelingen, indem bei Auftragen einer dickeren Schicht des Niederschlages auf die Glasplatte leicht dunkle Flecke, die von einer unvollständigen Aenderung herrühren, zurückbleiben. Dazu kommt noch, dass die Versuche dann sehr zeitraubend und langweilig werden, sie können auch ohnehin lange genug — mehrere Monate — dauern, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur angestellt werden. Jene Quantität ist aber auch gross genug, denn die Gewichtsverluste, um die es sich hier handelt, betragen, wie es aus dem Folgenden hervorgehen wird, meistens über 40 %. Bei rein qualitativen Versuchen, wo man nicht, wie bei der Wägung, die Grösse der Glasplatten zu berücksichtigen braucht, kann man selbstverständlich viel mehr Stoff verwenden; wichtig ist es hierbei auch nur, dass der Niederschlag ganz dünn ausgebreitet wird.

Der Ammoniakniederschlag des salpetersauren Quecksilberoxyduls.

Für die nachfolgenden Versuche wurde dieser Niederschlag aus einer verdünnten, schwach sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Zusatz von verdünnter Ammoniaklösung in äusserst schwachem Ueberschusse dargestellt. Nach dem Auswaschen wurde er mit Essigsäure geprüft, worin er sich bis auf einen ganz kleinen Rest metallischen Quecksilbers löste. Seine Farbe war schwarzgrau.

Auf eine Glasplatte dünn ausgestrichen und bei Luftzutritt zum Trocknen u. s. w. hingelegt, nimmt ein solcher Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einiger Tage oder Wochen, je nachdem er eine dünnere oder dickere Schicht bildet, eine rein, beinahe blendend weisse Farbe an,

und auf ähnliche Weise in einem mit Ventil versehenem Raume des Dampfapparates bei 100° untergebracht, wird er im Laufe einiger Stunden gleichfalls weiss, doch meist mit einem schwach gelblichen Schimmer, besonders da, wo er etwas dicker liegt.

Der weisse Rest, den der Niederschlag so hinterlässt, stimmt in seinen allgemeinen Eigenschaften mit den Verbindungen überein, welche aus dem salpetersauren Quecksilberoxyd durch Ammoniak erzeugt werden. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge entwickelt er Ammoniak. In der Wärme löst er sich in Essigsäure unter Bildung von Quecksilberoxydsalzen, und dieses Verhältniss verdient besondere Aufmerksamkeit, da der ursprüngliche Niederschlag auch in dieser Säure löslich ist. Denn da die Quecksilberoxydsalze freies Quecksilber unter Bildung von Oxydulsalzen aufnehmen können, welches selbstverständlich um so leichter geschieht, je feiner vertheilt das Quecksilber ist (vergl. meine Mittheilungen über den Natronniederschlag Bd. 38, 441 ff.), so ist es klar, dass die Löslichkeit des ursprünglichen schwarzen Niederschlages in Essigsäure, und die Thatsache, dass die hierdurch gebildete Lösung Quecksilberoxydul enthält, nicht als Beweis dafür angesehen werden kann, dass er keine bedeutende Menge freien Quecksilbers enthält, oder dafür, dass er ursprünglich Quecksilberoxydul in irgend einer Form enthielt. Dieses gilt auch für andere Niederschläge, welche aus dem Quecksilberoxydulnitrate und Ammoniak in anderen Mischungsverhältnissen entstehen.

Bei der Bestimmung des Gewichtverlustes, welchen der Niederschlag bei 100° in einem dunklen, der Luft zugänglichen Raume erleidet, fand ich in drei Fällen resp. 43,0%—43,4% und 43,9%, also durchschnittlich 43,4%. Diese Zahl stimmt mit der berechneten überein, wenn man annimmt, dass die erhaltene weisse Verbindung dieselbe ist, welche durch Zusatz von Ammoniak in kaum erkennbarem Ueberschuss zu einer verdünnten, kalten und schwach sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, also unter denselben Bedingungen, die beim Oxydulsalze zur Bildung des schwarzen Niederschlages führten, gefällt wird. Die Zusammensetzung dieses weissen Niederschlages entspricht nach Mitscherlich und Kane der Formel

$$HgN_2H_4 2HgON_2O_4$$

oder nach Carey Lea $3HgO; N_2H_6; N_2O_5$, indem dieser noch ein Mol. Wasser dann annimmt; aus $3Hg_2O$, N_2O_5 gefällt, müsste er also mit 3Hg gemischt sein.[1])

Das Molekulargewicht dieses Niederschlages ist demnach 772 oder 790; wird dazu für das freie Quecksilber 600 gerechnet, dann erhalten wir für das Gemisch 1372, resp. 1390, und der Gewichtsverlust, den ein solches Gemisch beim Verdunsten des freien Quecksilbers erleiden muss, berechnet sich also auf 43,7%, resp. 43,2%, also genau was die Versuche ergeben haben. Bekanntlich können aber auch andere Produkte aus salpetersaurem Quecksilberoxyd mittelst Ammoniak erhalten werden und möglicher Weise könnte auch unter den gegebenen Bedingungen eine gewisse Menge derselben gebildet werden, aber auf die Menge des in dem erhaltenen Niederschlage enthaltenen freien Quecksilbers kann solches nur geringen Einfluss ausüben. Ein Gemisch aus der Verbindung $HgN_2H_4 3HgO . N_2O_5$ und 4Hg, welches durch Zersetzung von $4Hg_2O$, N_2O_5 erhalten werden könnte, würde z. B. 89,4% Quecksilber enthalten, davon die Hälfte, 47,7%, in freiem Zustande.

Dass der dunkle Ammoniakniederschlag nicht einer anderen Aenderung an der Luft bei 140° als bei gewöhnlicher Temperatur, oder im Lichte als im Dunkeln unterliegt, und also ein Gemisch der angeführten Beschaffenheit sein muss, geht aus den folgenden Versuchen hervor, bei welchen er auf 4 Glas-

[1]) Man wird bemerken, dass dieses Mischungsverhältniss auch der früher für „Hahnemann's Quecksilber" angenommenen Formel:

$$3Hg_2O . N_2H_6 . N_2O_5$$

entspricht. Ich bespreche nicht dieses Präparat, da es durch unvollständige Fällung erhalten wird, und da ich nicht Gelegenheit gehabt habe, alle Produkte einer solchen zu untersuchen; ich theile aber doch mit, dass der schwarze Niederschlag, der von Kane erhalten wurde, indem er nur 1/4 des zur vollständigen Fällung nöthigen Ammoniaks zusetzte, und den er für eine Verbindung der Zusammensetzung:

$$N_2H_6 . N_2O_5 . 2Hg_2O$$

und für den charakteristischen Bestandtheil in „Hahnemann's Quecksilber" hält (Ann. Chim. 72, 262), auch ein Gemisch ist, welches freies Quecksilber in ansehnlicher Menge enthält, aber bei langem Liegen an der Luft schwarz bleibt und also von dem soeben besprochenen Niederschlage, der durch Verdunsten des freien Quecksilbers weiss wird, wesentlich verschieden ist.

platten vertheilt und der Einwirkung der Luft in der unten angeführten Weise, a—d, so lange ausgesetzt wurde, dass weder Farbe noch Gewicht sich weiter änderte.

a) Eine solche Platte wurde in einem finstern Raume unter Zutritt der Luft ungefähr 7 Stunden lang auf 100° erwärmt. Der Niederschlag war dann weiss und hatte 43,4% an Gewicht verloren. Nach fortgesetztem 24stündigen Erhitzen war kein weiterer Gewichtsverlust zu bemerken.

b) Ein anderer Theil desselben Niederschlages wurde bei gewöhnlicher Temperatur in freier Luft und bei Tageslicht (nicht directem Sonnenlicht) hingelegt. Nach 8 Wochen war er weiss und hatte 42,6% an Gewicht verloren.

c. Eine Platte wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einen dunklen Schrank, dessen Thür, um der Luft freien Zutritt zu lassen, hin und wieder über Nacht offen gelassen wurde, gebracht. Nach 10 Wochen war der Niederschlag weiss und der Verlusst betrug 43,3%.

d. Endlich wurde der Niederschlag auf der Glasplatte in ein mit Glasstöpsel versehenes 3-Liter-Glas gebracht. Dieses Glas wurde in denselben Schrank, der unter c benützt wurde, also in's Dunkele, gestellt. Innerhalb 10 Wochen war weder eine Farbenänderung noch eine Abnahme des Gewichts zu bemerken, während in derselben Zeit der Niederschlag unter c weiss wurde. Das Glas wurde darauf aus dem Schranke in das Tageslicht (nicht Sonnenlicht), also unter denselben Bedingungen wie bei b, gebracht. Auch jetzt blieb der Niederschlag so dunkel wie früher, und nach 5 Wochen war noch keine Gewichtsabnahme zu constatiren. Darauf, also im Ganzen nach 15 Wochen, wurde soviel Goldchlorid in das Glas gebracht, dass der Boden desselben davon bedeckt war. Es dauerte jetzt nur ein paar Stunden bis die Reduction des Goldes anfing, und ein paar Tage, bis die Kanten des Niederschlages anfingen weiss zu werden; jetzt konnte nämlich das freie Quecksilber fortwährend ungehindert verdunsten, indem die gebildeten Quecksilberdämpfe von der Goldchloridlösung absorbirt wurden (vergl. Natronniederschlag Bd. 38, 462). Im Laufe von 1, 2 und 3 Monaten verlor denn auch der Niederschlag resp. 20%, 32% und 40% an Gewicht, und als er nach $3^1/_2$ Monaten, mit Ausnahme einiger weniger, ziemlich

scharf umschriebener grauer Flecken, wo er gewiss in zu dicker Schicht lag, ganz weiss geworden war, und auch bei weiterem Hinlegen nicht mehr an Gewicht verlor, betrug der Gewichtsverlust 40,5%. Zum Vergleich wurde das reducirte Gold gesammelt und bestimmt; hieraus berechnet (vergl. Natronniederschlag Bd. 38, 467), hätte das Gewicht des verdunsteten Quecksilbers 40,38% betragen.

Das oben Angeführte zeigt, dass die schwarzgraue Farbe des Niederschlages, der durch Fällung von Mercuronitrat mit überschüssigem Ammoniak erhalten wird, nicht von irgend einer Verbindung des monovalenten Quecksilbers herrührt, sondern lediglich von freiem Quecksilber, und dass der zweite Bestandtheil desselben ganz weiss ist und sich dem Quecksilberoxyd anschliesst. Die Annahme, dass das Quecksilberoxydulsalz bei Fällung mit Ammoniak die Hälfte des darin enthaltenen Quecksilbers als freies Metall abgiebt, erscheint demnach vollständig berechtigt. Dafür spricht auch die Thatsache, dass dieser Niederschlag unter Umständen, wo keine chemische Aenderung desselben anzunehmen ist, über 40% Quecksilber im freien Zustande abgiebt.

Ueber diese letzte Annahme, dass das Quecksilber sich während der Fällung in zwei gleiche Theile theilt, von denen der eine frei wird, der andere gebunden bleibt, muss ich noch ein paar Worte sagen, wie ich denn auch darauf zurückkommen werde, da verschiedene Einzelheiten noch einer näheren Erklärung bedürfen. — Es muss nämlich auffallen, dass der Gewichtsverlust gewöhnlich etwas unter der Hälfte des in dem Niederschlage vorhandenen Quecksilbers liegt, und da die hinterbleibende weisse Verbindung also etwas mehr als die Hälfte enthalten muss, könnte es den Anschein haben, als ob die Theilung nicht in zwei ganz gleiche Theile geschehe. Allerdings ist der Unterschied nur klein, aber ich muss doch beifügen, dass er gewöhnlich doch etwas grösser erscheint, wenn die Quecksilbermenge des ursprünglichen Niederschlages nicht wie hier mit dem Gewichtsverluste, sondern mit dem Quecksilbergehalte des weissen Restes verglichen wird. Als Beispiel mag hier angeführt werden, dass einer der erwähnten Niederschläge, der bei 100° 57% des weissen Restes hinterliess, also 43% an Gewicht verloren hatte, 88%

Quecksilber[1]) enthielt, der weisse Rest dagegen 81,7 %. Von den 88 Gewichtstheilen Quecksilber waren demnach in dem Reste 46,6 vorhanden, also nur 41,4 verflüchtigt. Dieser Unterschied zwischen den Mengen des verdunsteten und des zurückgebliebenen Quecksilbers lässt sich aber trotz dessen mit der gemachten Annahme vereinigen, dass der frische Niederschlag ebenso viel freies wie gebundenes Quecksilber enthält. Der Unterschied kann nämlich erstens davon herrühren, dass der ursprüngliche Niederschlag, obgleich auf die Glasplatte dünn aufgestrichen, doch hier und da zu dick lag, um alles Quecksilber frei verdunsten zu lassen, oder davon, dass die hier so fein vertheilten Bestandtheile in der zwischen der Fällung und dem vollständigen Weisswerden verflossenen Zeit so auf einander eingewirkt haben, dass ein kleiner Theil des freien Quecksilbers in gebundenen Zustand übergegangen ist, auf ähnliche Weise, wie wenn es sonst, sei es auf dem nassen Wege oder durch Wärme, mit den Oxydsalzen in Reaction tritt; denn dass solches in der That bei trockenen Gemischen der hier vorliegenden Art nicht nur bei 100°, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden kann, wenn sie lange Zeit stehen, geht aus den unten S. 214 u. f. beschriebenen Versuchen hervor.

Der Ammoniakniederschlag des schwefelsauren Quecksilberoxyduls.

Zur Darstellung dieses Niederschlages habe ich frisch bereitetes und ausgewaschenes schwefelsaures Quecksilberoxydul, aus dem Nitrate durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, benützt. Es wurde mittelst überschüssigen Ammoniaks gefällt, und der neue Niederschlag durch Decantiren vollständig ausgewaschen.

---

[1]) Das Quecksilber ist hier, sowie bei den folgenden Bestimmungen als Sulfid bestimmt. Die Substanz wurde in Salzsäure, wo es nöthig war unter Zusatz von Chlorwasser, gelöst und die Lösung im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das trockne Salz wurde in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Nach kurzer Zeit wurde darauf der Niederschlag auf einem mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenen, bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt, und nach vollständigem Auswaschen wurde das Ganze wieder bei 100° getrocknet und gewogen.

Der Luft ausgesetzt, verhält sich dieser Niederschlag ähnlich wie der vorhin besprochene. Auf einer Glasplatte ausgebreitet, nimmt er so bei 100° im Laufe einiger Stunden eine weissgraue, oder wenn die Schicht ganz dünn ist, beinahe ganz weisse Farbe an, und ein ganz ähnliches Verhalten zeigt er sowohl im Lichte als im Dunkeln, wenn er einige Wochen der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird. Die weisse Verbindung entwickelt beim Erhitzen mit Kalilauge reichlich Ammoniak und löst sich in verdünnter Salzsäure; die wenigen Flocken von Quecksilberchlorür, die dabei ungelöst bleiben, rühren ohne Zweifel von geringen Spuren des ursprünglichen Niederschlages her, die von dem weissen Reste eingehüllt waren (vergl. S. 209). Ich fand, dass der Niederschlag einer Darstellung, bei welcher nur ein ganz geringer Ueberschuss an Ammoniak zur Anwendung kam, einen Gewichtsverlust von 43% bei 100° und von 41,9% bei gewöhnlicher Temperatur erlitt; aus einer anderen Fällung, wo etwas mehr Ammoniak verwendet wurde, erhielt ich ein Präparat, welches bei 100° 42,4% verlor. Es weichen diese Zahlen nicht viel von denjenigen ab, die man erhalten sollte, wenn die Hälfte des Quecksilbers frei wäre und also verdunsten könnte. Nach Kane muss nämlich der Ammoniakniederschlag die Zusammensetzung $3Hg_2O$, SO_3, $Hg_2N_2H_4$[1]) haben, und hiermit stimmen auch die Zahlen, die ich bei der Bestimmung von Quecksilber und Schwefelsäure darin erhielt; es wurden nämlich gefunden

---

[1]) Kane fand wohl in einigen Fällen, dass ungefähr die Hälfte, und nicht wie hier, drei Viertel der Schwefelsäure des Quecksilberoxydulsalzes an das Ammoniak übergetreten waren, und er vermuthet deswegen, dass es vielleicht auch zur Bildung eines Produktes der Zusammensetzung Hg_2O, SO_3, HgN_2H_4 kommen kann (Ann. Chim. 72, 235). Diese Formel fordert 86,2% Quecksilber und 8,6% Schwefelsäure; wird sie, aus demselben Grunde wie oben, in $2Hg + HgO$, SO_3, HgN_2H_4 umgeschrieben, so würde der Gewichtsverlust, den der Niederschlag beim Verdunsten des freien Quecksilbers erleidet, zwar sehr gut mit dem gefundenen übereinstimmen, aber die zurückbleibende Verbindung sollte dann 15,2% Schwefelsäure statt 8,2%, wie die Analyse ergab (siehe oben in der Fortsetzung des Textes) enthalten. Uebrigens verdient es hervorgehoben zu werden, dass Kane glaubt, dass die verschiedene Zusammensetzung des Niederschlages darauf beruht, dass eine gewisse Menge Quecksilberoxyd beim Behandeln mit Ammoniak gebildet wird (a. a. O.).

90,8% Quecksilber und 4,7% Schwefelsäure, während die angeführte Formel 90,9%, resp. 4,5% fordert. Die Hälfte des Quecksilbers ist also 45,45%. Indem wir in der angegebenen Formel diesem Verhältniss Ausdruck geben, so wird dieselbe $= 4Hg + 3HgO, SO_3, HgN_2H_4$, und das letzte Glied derselben soll dann die Zusammensetzung des weissen Restes ausdrücken, nachdem die 4Hg verdunstet sind; es ist aber nach Kane eben dies die Formel desjenigen Niederschlages, der aus dem schwefelsauren Quecksilberoxyd durch Fällung mit Ammoniak erhalten wird, und dem er den Namen „Ammoniakturpeth" giebt. Damit stimmen auch einige von mir ausgeführte Analysen des weissen Restes, den der Niederschlag (aus Hg_2SO_4) beim Erhitzen auf 100° giebt; ich fand, dass er 84% Quecksilber und 8,2% Schwefelsäure enthielt, während die angeführte Formel 83,3% Quecksilber und 8,3% Schwefelsäure verlangt.

Uebrigens haben auch die am Schlusse der Besprechung des vorigen Niederschlages gemachten Bemerkungen hier ihre Gültigkeit. Wird nämlich nur auf die, zu einem späteren Zeitpunkte ausgeführte Analyse Rücksicht genommen, so kann es scheinen, als ob die Theilung des Quecksilbers, in einen freien flüchtigen und einen gebundenen nicht flüchtigen Theil, nicht genau nach der Hälfte stattgefunden hat. Bei dem oben erwähnten Niederschlage, der 90,8% Quecksilber enthielt und bei 100° 43% an Gewicht verlor, also 57% weissen Restes hinterlies, wird, nach der mitgetheilten Analyse, das Verhältniss zwischen dem verdunsteten und dem nicht verdunsteten Quecksilber wie 42,9 : 47,9 sein, also mit einer Abweichung von 2,5 zu beiden Seiten der Hälfte 45,4. Dieser Unterschied kann aber, nach allem was ich oben mitgetheilt habe, kaum Zweifel darüber hervorrufen, dass der frische Niederschlag genau ebensoviel freies wie gebundenes Quecksilber enthält.

Der Ammoniakniederschlag des Quecksilberchlorürs.

Zu den nachfolgenden Versuchen habe ich diesen Niederschlag aus dem frisch gefällten, ausgewaschenen Chlorür dargestellt. Dieses wurde mit einer reichlichen Menge Wasser angerührt und mit Ammoniak im Ueberschuss zersetzt, und der neue Niederschlag durch Decantiren vollständig ausgewaschen.

Wird dieser Niederschlag in frisch gefälltem, nur ausgewaschenem Zustande ganz dünn auf eine Glasplatte ausgebreitet und so in freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur hingelegt, so nimmt er im Laufe einiger Tage eine weisse oder grauweisse Farbe an. Ganz wie beim Natronniederschlag ein gelber Ring um die dunkle Hauptmenge des Niederschlages gebildet wird, so tritt hier ein weisser Ring auf, der sich allmählich nach innen zu verbreitet, in dem Maasse als das Quecksilber verdunstet. Die Schicht muss jedoch, um ganz weiss zu werden, sehr dünn sein; wenn dies nicht der Fall ist, so erhält sie nur einen grauen Farbenton, hier und da vielleicht sogar mit kleinen dunklen Flecken. Bei längerem Liegen geht der graue Ton bisweilen in einen gelblichen über. Der weisse Rest verhält sich wie „weisses Präcipitat" (Mercuriammoniumchlorid), u. a. auch darin, dass er beim Erhitzen in trockenem Zustande nicht schmilzt, dass er durch Behandeln mit Kalilauge Ammoniak entwickelt, dass er von kalter verdünnter Salzsäure, sowie von einer Lösung von Ammonnitrat, die etwas freies NH_3 enthält, gelöst wird u. s. w. Wenn die Temperatur erhöht wird, so ändert sich die Farbe des ursprünglichen Niederschlages selbstverständlich etwas schneller, indem das freie Quecksilber dann leichter verdunsten kann. Auf einer Glasplatte in dünner Schicht aufgetragen, kann er z. B. bei ca. 50° in einem Tage weiss oder grau werden, und bei 160° verschwindet die dunkle Farbe noch schneller. Bei dieser Temperatur nimmt aber der Rest keine weisse, sondern eine hellgelbe Farbe an, die wohl als hellschwefelgelb oder citronengelb bezeichnet werden kann, ganz wie diejenige, die ein Gemisch von Mercuriammoniumchlorid und Quecksilber unter denselben Umständen annimmt (vergl. hierüber S. 215 u. 216). Kane giebt an[1]), dass der Niederschlag, den er durch starken Ueberschuss an Ammoniak erhalten hatte, der Luft ausgesetzt, keine Aenderung erleidet, und dass er gleichfalls weder Farbe noch Gewicht ändert, wenn er in einem Platintiegel einer Temperatur von 82° (180° F.) ausgesetzt wird. Dies ist allerdings ein Irrthum, der aber sehr leicht passiren kann; was die Farbe betrifft, so erklärt derselbe sich dadurch, dass Kane den Nieder-

[1]) Pogg. Ann. 42, 380.

schlag als ganze Masse liegen liess, statt denselben in dünner Schicht lange Zeit auszubreiten, und in dem letzten Falle dadurch, dass er einen Tiegel, also ein ziemlich tiefes, vielleicht sogar geschlossenes Gefäss benutzte, wo das Quecksilber während der kurzen Dauer des Versuches keine genügende Gelegenheit zum Verdunsten gehabt hat. Auch ich habe gesehen, dass der Niederschlag beim Stehen in einem offenen Probeglase bei 100° grösstentheils seine dunkle Farbe mehrere Tage lang behielt und nur die obersten Theile hell wurden. Unter solchen Verhältnissen verdunstet überhaupt das Quecksilber nicht leicht. Bei zwei Versuchen, wo Niederschläge aus verschiedenen Darstellungen auf Glasplatten dünn aufgetragen und ein paar Stunden bei 100° in einen dunklen, der Luft leicht zugänglichen Raum gelegt wurden, bis sie gelb und das Gewicht constant geworden war, fand ich dagegen Gewichtsverluste von 41,6% und 41,8%. Nehmen wir an, dass auch dieser Niederschlag die Hälfte seines Quecksilbers in freiem verdunstbaren Zustande enthält, so müssten 44,3% verdunsten[1]), was ja nicht sehr weit von dem Beobachteten liegt. Der schwefelgelbe Rest, der bei 100° erhalten wird, ist nicht vollständig in verdünnter Salzsäure löslich, sondern hinterlässt eine kleine Menge Quecksilberchlorür. Dasselbe Verhalten zeigt auch ein bei 100° gelb gewordenes Gemisch aus Quecksilber und Mercuriammonchlorid (vergl. S. 212 u. 216).

Dass der beobachtete Gewichtsverlust nicht von einer durch die Wärme hervorgerufenen Zersetzung der eigenthümlichen Verbindung, wofür man bisher nach Kane u. a. den Niederschlag gehalten hat, herrührt, geht daraus hervor, dass er auch bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Eine kleine Menge desselben Niederschlages, der bei 100° 41,6% an Gewicht verlor, wurde wie gewöhnlich auf einer Glasplatte ausgebreitet und, indem sie gegen starkes Licht geschützt wurde, unter freiem Zutritt der Luft hingelegt. Die Kanten desselben wurden zuerst grauweiss, und als nach ungefähr 4 Wochen das Ganze weiss mit einem gelblichen Schimmer geworden war, hatte er genau ebensoviel wie bei 100°, nämlich 41,6%

[1]) $Hg_2H_2NCl = Hg + HgH_2NCl$, oder 451 Gewichtstheile des Niederschlages enthalten 200 Gewichtstheile freien Quecksilbers.

an Gewicht verloren. Es leuchtet ein, dass dieser grosse Gewichtsverlust nur durch Verdunsten von Quecksilber bedingt sein kann, da die elementare Zusammensetzung des Niederschlages der Formel Hg_2H_2NCl entspricht, und nach Allem, was schon mitgetheilt ist, scheint es beinahe unnöthig, zu bemerken, dass Farbenänderung, Gewichtsverlust und Verdunsten des freien Quecksilbers gleichmässig vorschreiten. Man kann dies sehr leicht verfolgen, wenn ein Glasstreifen mit dem ausgebreiteten Niederschlage in ein geräumiges Gefäss, dessen Boden mit Goldchloridlösung bedeckt ist, gebracht wird. (Vergl. S. 207.)

Aus dem hier Mitgetheilten geht hervor, dass der Niederschlag, welchen man aus Quecksilberchlorür durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak erhält, nnd der wohl bisher vor allen anderen Ammoniakniederschlägen der Quecksilberoxydulverbindungen für eine ganz bestimmt charakterisirte Verbindung angesehen wurde, nichts als ein Gemisch von Hg mit HgH_2NCl ist.

Hieran knüpfen sich einige Fragen, die einer näheren Erklärung bedürfen. Wenn der Niederschlag nämlich nur ein Gemisch ist, weshalb besitzt dann der Rest, den er beim Liegen an der Luft hinterlässt, statt der rein weissen Farbe des Mercuriammoniumchlorids bisweilen eine gelbliche (S. 212) Farbe? und weshalb wiegt dieser Rest stets etwas mehr, als nach der Berechnung zu erwarten war? (S. 213.) Die Antwort hierauf ist die folgende: Weil während des Liegens des Niederschlages die beiden Bestandtheile desselben, das freie Quecksilber und das Mercuriammoniumchlorid, auf einander einwirken, wobei neue Produkte entstehen, darunter Quecksilberchlorür und eine gelbe Verbindung. Dass dies der Fall und also keine Ursache dazu vorhanden ist, in dem ursprünglichen Niederschlage andere Bestandtheile als die genannten anzunehmen, geht aus dem folgenden Versuche hervor: In einem Porzellanmörser wurden reines Quecksilber und „weisses Präcipitat“ zusammengerieben, und die Mischung in einem nur schwach beleuchteten Raume unter eine lose schliessenden Glasglocke gestellt. Das hierzu verwendete Mercuriammonchlorid war auf gewöhnliche Weise dargestellt, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Im Laufe von 5 Wochen, in welcher Zeit die Masse hin und wieder

aufs neue gut durchgemischt wurde, nahm sie nach und nach einen immer deutlicher hervortretenden grünlichgelben Ton an. Das Gemisch wurde darauf in Wasser suspendirt, und durch Schlämmen wurden dabei erhalten 1. ein heller leichterer Theil und 2. ein dunkler Theil, welcher noch kleine Quecksilberkugeln enthielt. Ersterer besass eine grünlichgelbe Farbe, doch mit einem wahrscheinlich von einer kleinen Menge fein vertheilten Quecksilbers herrührenden grauen Schimmer. Beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Farbe des Pulvers denn auch reiner, und nach 6 Wochen war dieselbe schön gelb; während dieser Zeit hatte das Produkt 12,5% an Gewicht verloren. Hieraus folgt, dass die oben erwähnte Thatsache, wonach der schwarze Ammoniakniederschlag des Quecksilberchlorürs beim Zutritt der Luft einen Rest von gelblicher Farbe hinterlassen kann, keineswegs mit der Annahme, er bestehe ursprünglich allein aus Quecksilber und Mercuriammonchlorid, im Widerspruch steht, und dass er nur dann einen rein weissen Rest hinterlassen kann, wenn er so dünn ausgebreitet ist, dass das Quecksilber ganz ungehindert verdunsten kann (S. 212).

Zur Beantwortung der zweiten Frage lies ich das gelbe Pulver, welches 12,5% an Gewicht verloren hatte, dünn ausgebreitet an freier Luft, bei gewöhnlicher Temperatur und gegen Licht geschützt, noch 3 Monate stehen, und da sich sein Gewicht während dieser Zeit nicht mehr änderte, so könnte angenommen werden, dass es kein freies Quecksilber mehr enthielt und also für die folgende Prüfung, welche besonders darauf gerichtet sein müsste, Quecksilberchlorür nachzuweisen, geeignet war. Der Nachweis von Quecksilberchlorür wäre nämlich, falls noch metallisches Quecksilber vorhanden, vollständig bedeutungslos, da in diesem Falle das freie Quecksilber mit dem jedenfalls anwesenden Quecksilberchlorid Chlorür bilden würde. Die Prüfung bestand darin, dass das gelbe Pulver mit ziemlich verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,035) übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur unter fleissigem Umschütteln hingestellt wurde. Im Laufe einiger Stunden verschwand die gelbe Farbe und ein Theil des Pulvers wurde gelöst, es blieb aber auch ein weisser Rest in recht ansehnlicher Menge zurück. Die filtrirte Lösung gab mit Natron-

lauge einen weissen Niederschlag, und das dabei erhaltene Gemisch entwickelte Ammoniak, als es mit Schwefelnatrium erhitzt wurde; mit Jodkalium gab sie einen rothen Niederschlag u. s. w., sie verhielt sich also wie eine salzsaure Lösung von Mercuriammoniumchlorid. Der weisse, ungelöste und sorgfältig ausgewaschene Rest dagegen wurde durch Behandeln sowohl mit Natronlauge als mit Ammoniakwasser schwarz und nahm durch Einwirkung von Jodkalium eine gelbgrüne Farbe an, d. h. er verhielt sich wie Quecksilberchlorür. In einem aus Quecksilber und Mercuriammoniumchlorid bereiteten Gemisch geht also ein Theil des freien Quecksilbers in die gebundene Form, besonders als Chlorür, über, und es leuchtet demnach ein, dass auch in dem schwarzen Ammoniakniederschlag des Quecksilberchlorürs das freie Metall während des Liegens des Niederschlages an der Luft die Bildung von Quecksilberchlorür veranlasst, und dass der Gewichtsverlust des Niederschlages folglich nicht der ganzen Menge des freien Quecksilbers entsprechen kann (S. 213 u. 209).

Dieselbe Aenderung, welcher ein solches Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur unterliegt, findet auch in der Wärme statt, nur verläuft dieselbe dann viel schneller. Beim Liegen in einem der Luft zugänglichen Raume bei 100° verlor das oben erwähnte grünlichgelbe Pulver bald den grauen Schimmer, und nach 24 Stunden war es hell citronengelb und verhielt sich gegen kalte verdünnte Salzsäure ganz wie oben (S. 213).

Die Frage, welche Verbindung dem so gebildeten gelben Produkte zu Grunde liegt, wird bei einem Gemisch wie dem vorliegenden, welches zugleich Quecksilberchlorür und wohl auch unverändertes Mercuriammonchlorid enthält, schwer zu entscheiden sein, hat aber auch für die vorliegende Untersuchung wenig Bedeutung. Es liegt nahe, anzunehmen, dass die Verbindung HgH_2NCl, HgO gebildet wird, und was ihre Entstehungsweise betrifft, so muss in Betracht gezogen werden dass gleichzeitig nicht nur, wie schon erwähnt, Quecksilberchlorür, sondern auch freies Ammoniak gebildet wird. Dass Ammoniak entsteht, ist leicht nachzuweisen; reibt man nämlich in einem Porzellanmörser Quecksilber mit Mercuriammoniumchlorid zusammen und deckt das Gemisch mit einer Glasplatte zu, auf deren Unterseite ein befeuchtetes Curcuma-

papier oder ähnliches befestigt ist, so dauert es nur 10—15 Minuten, bis die alkalische Reaction hervortritt. Aehnlich verhält sich auch der schwarze Ammoniakniederschlag des Quecksilberchlorürs; in halbtrocknem Zustande in einer Schale mit Glasplatte u. s. w. angebracht, giebt auch er die alkalische Reaction, ein neuer Beweis für die Uebereinstimmung beider Gemische. Doch ist die bei diesen Mischungen beobachtete Ammoniakentwicklung bedeutend schwächer als diejenige, welche bei einem Gemisch von Quecksilber und Chlorammonium stattfindet (s. unten S. 222—223 u. f.). Nach dem Angeführten kann man sich nun vorstellen, dass die Reaction entweder in zwei Stufen verläuft, so nämlich, dass zuerst aus $2HgH_2NCl$ und H_2O: NH_4Cl und HgH_2NCl, HgO entstehen (also dieselbe Reaction, welche stattfindet, wenn man nach Kane „weisses Präcipitat" mit Wasser kocht, bis es gelb wird) und darauf das entstandene Chlorammonium auf das freie Quecksilber einwirkt (S. 223 Anm.) — oder dass sie, wie es die Gleichung:

$$2Hg + 4HgH_2NCl + H_2O + O = Hg_2Cl_2 + 2(HgH_2NCl, HgO) + 2NH_3$$

ausdrückt, ohne Abstufungen verläuft. Wenn das gelbe Produkt in der That die hier angenommene Zusammensetzung hat und auf die angeführte Weise entsteht, so sind die Gewichtsmengen des in Reaction getretenen Wassers und Sauerstoffs und des gebildeten Ammoniaks genau gleich gross.

An die obige Mittheilung über den Ammoniakniederschlag des Quecksilberchlorürs knüpfe ich noch eine zweite über das sogenannte

Quecksilberchlorür-Ammoniak

welches von H. Rose[1]) durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf trocknes Quecksilberchlorür dargestellt wurde, und dessen elementare Zusammensetzung nach ihm durch die Formel $Hg_2Cl_2N_2H_6$ ausgedrückt wird. Meine Untersuchung dieses Produktes gab das Resultat, dass es nur darin von dem Ammoniakniederschlage verschieden ist, dass es Chlorammonium enthält.

---

[1]) Seine Mittheilung hierüber ist S. 158 in der Abhandlung „Ueber die Verbindungen des Ammoniaks mit wasserfreien Salzen", Pogg. Ann. 20, 147—164, zu finden.

Zur Darstellung des Quecksilberchlorür-Ammoniaks habe ich, wie Rose, gefälltes Quecksilberchlorür angewandt. Dieses wurde bei 100° getrocknet und in demselben Rohre, in welchem es später der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt werden sollte, gewogen. Bei jedem Versuche wurden ungefähr $1^1/_2$ Grm. oder dieselbe Menge, die Rose verwendete, in Arbeit genommen. Das eine Ende der Röhre wurde darauf mit dem Trockenapparate für das Ammoniakgas, das andere, damit der Inhalt der Röhre gegen die Feuchtigkeit der Luft geschützt sei, mit einer U-Röhre mit Kalihydrat verbunden. Das Ammoniakgas wurde aus Salmiak und Kalk entwickelt und zuerst (damit die Intensität der Entwicklung controllirt werden konnte) durch eine Liebig'sche Kugelröhre mit Ammoniakwasser geleitet, darauf ging es durch ein aufrecht stehendes Glas mit gebranntem Kalk und endlich durch mehrere U-förmige Kaliröhren von ansehnlicher Weite und deren Gesammtlänge über einen Meter betrug, ehe es in die Reactionsröhre trat. Die Gasentwicklung wurde so geleitet, dass in jeder Secunde ein paar Luftbläschen durch die Flüssigkeit in der Kugelröhre gingen und bis 10 Stunden fortgesetzt. Die letzte der Kaliröhren hatte dann nur $1^1/_2$ Milligrm. an Gewicht zugenommen. Das Quecksilberchlorür wurde wohl bald dunkler, da es aber bei einigen auf diese Weise ausgeführten Versuchen erst sehr spät ganz dunkel wurde und nur wenig an Gewicht zunahm, bei einem Versuche nahm es z. B. in 5 Stunden nur 1,67%, oder nur ein Viertel von dem, was die Rose'sche Formel fordert, an Gewicht zu, wurde ich auf den Gedanken gebracht, dass die Absorption vielleicht bei niedrigerer Temperatur leichter verläuft. Es wurde deswegen eine leere, zweihalsige Flasche und eine Schlangenröhre zwischen der Kugelröhre und dem Trockenapparate eingeschaltet, und sowohl diese als die nächstletzte Kaliröhre und die Reactionsröhre mit Eis umgeben. Dadurch wurde im Laufe von 5 Stunden eine Gewichtszunahme von 4,38%, und in 10 Stunden von 6,97% erreicht. Ich habe indessen gefunden, dass die allgemeine Beschaffenheit des Produktes sich sehr deutlich zu erkennen giebt, wenn auch die Absorption hinter den berechneten 7,22% zurückbleibt.

Wenn Rose die Reaction einfach als eine Absorption von Ammoniak auffasst, ohne die Möglichkeit einer Zersetzung

des Quecksilberchlorürs anzudeuten, so muss daran erinnert werden, dass seine Untersuchung in eine Zeit fällt, wo die Kenntniss von der Einwirkung des Ammoniaks auf die Quecksilberoxydulsalze noch sehr mangelhaft war, und besonders dass Kane's Arbeit über den Ammoniakniederschlag des Quecksilberchlorürs erst einige Jahre später veröffentlicht wurde (vergl. S. 212). Der Schluss seiner Abhandlung zeigt, dass er, bis auf wenige Ausnahmen, die neuen Verbindungen, die er in nicht geringer Anzahl auf ähnliche Weise erhielt, für directe Verbindungen der in Reaction getretenen Stoffe, analog seinen „Wasserverbindungen wasserfreier Salze", ansieht und demnach fasst er denn auch das vorliegende Produkt direct als „Quecksilberchlorür-Ammoniak" auf. Und ebenso einfach wie also nach seiner Ansicht die Verbindung gebildet wird, kann sie nach ihm wieder zersetzt werden, denn das neue Produkt verliert bei schwachem Erhitzen seine schwarze Farbe, indem es Ammoniak abgiebt, und „hinterlässt also reines, ungeändertes Quecksilberchlorür"; ebenfalls wird es bei langem Liegen an der Luft weiss[1]), „indem das Ammoniak vollständig entweicht".[2]) Soweit mir bekannt, hat auch späterhin Niemand die Vermuthung geäussert, dass besagtes Produkt möglicherweise doch mit dem Ammoniakniederschlage übereinstimme.[3]) Der anscheinend bedeutende Unterschied zwischen beiden Substanzen, dass die eine, nach Rose, beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Ammoniak weiss wird, die andere dagegen, nach Kane, sich dabei nicht ändert (was jedoch, wie ich

[1]) Ganz weiss wird der Rest jedoch gewöhnlich nicht; er bekommt meist einen gelblichen Farbenton. Dies rührt wahrscheinlich von einer geringen Menge HgH_2NCl, HgO her, welches durch die Einwirkung des freien Quecksilbers auf Mercuriammonchlorid entsteht. Auf das Auftreten der letzteren Verbindung in diesem Produkte komme ich unten (S. 223) zurück. Die Farbe des Restes ist wohl am besten ganz allgemein als „hell" zu bezeichnen.

[2]) Rose sagt allerdings nicht ausdrücklich, dass der Rest auch in diesem Falle aus Quecksilberchlorür besteht, nach der Wortstellung muss man aber annehmen, dass dies seine Meinung ist, eine Meinung, die übrigens, wie ich unten S. 225 zeigen werde, unrichtig ist.

[3]) Isambert, der i. J. 1868 eine Untersuchung über die Dissociation der Ammoniakverbindungen einiger Chlormetalle, darunter auch des Quecksilberchlorürammoniaks, veröffentlicht hat, führt nichts an, das auf eine solche Vermuthung deuten könnte (Compt. rend. 65, 1259).

oben S. 212 nachgewiesen habe, auf Irrthum beruht; vergl. auch S. 217 oben, wo eine Abgabe von Ammoniak constatirt wurde) lässt auch kaum einen Zweifel an ihrer Verschiedenheit aufkommen. Schade nur, dass Rose nicht den Gewichtsverlust seines Produktes beim Liegen an der Luft oder bei schwachem Erwärmen bestimmte; es würde dann gewiss nicht seiner Aufmerksamkeit entgangen sein, dass derselbe grösser als die Gewichtszunahme des Chlorürs ist, und dass also die Reaction eine complicirtere ist, als von ihm angenommen. Ich beschränke mich, was diese Frage betrifft, darauf, mitzutheilen, dass der Gewichtsverlust sich auf mehr als das dreifache der vorausgehenden Gewichtszunahme belaufen kann. Auch würde Rose, wenn er untersucht hätte, ob etwas des weissen Restes in Salzsäure löslich wäre, die Erfahrung gemacht haben, dass derselbe keineswegs aus „reinem ungeänderten Quecksilberchlorür" besteht; vergl. S. 225.

Ich habe schon oben bemerkt, dass das schwarze Produkt im Wesentlichen mit dem Ammoniakniederschlage des Quecksilberchlorürs übereinstimmt, und mit Rücksicht darauf constatire ich zuerst, dass es freies Quecksilber enthält. Ich fand nämlich, dass Goldblech stark amalgamirt wurde, als das Produkt, gleich nachdem es aus der Absorptionsröhre herausgenommen war, mittelst eines Glasstabes darauf ausgebreitet wurde; und als eine kleine Menge desselben (0,24 Grm. des S. 218 erwähnten Produktes, dessen Gewichtszunahme nur 1,67 % betrug) unter eine kleine Glasglocke neben eine Porzellanschale mit Goldchloridlösung, die mit Rücksicht auf das entweichende Ammoniakgas mit etwas Salzsäure angesäuert war, gebracht wurde, so dauerte es nicht lange, bis eine Reduction des Goldchlorids zu bemerken war, und nach 24 Stunden hatte sich auf den Wandungen der Schale, längs der Oberfläche der Flüssigkeit, ein Ring aus blankem Golde gebildet. Als bei fortgesetztem Stehen unter der Glocke die Goldchloridlösung durch eine Silbernitratlösung ersetzt wurde, gab dieselbe Probe des Produktes noch eine Ausscheidung von reducirtem Silber. (Vergl. über den Natronniederschlag der Quecksilberoxydulsalze dies. Journ. [2] 38, 465.) Dass diese Reduction in der That von Quecksilberdämpfen herrührte, wurde durch den Nachweis von Quecksilber in beiden Lösungen

bewiesen. Die Lösungen wurden zu diesem Zwecke mit Natriumcarbonatlösung eingetrocknet, und der Rückstand in engen Probirgläsern erhitzt (bei der Goldchloridlösung hatte sich hierbei etwas Knallgold gebildet, welches einige kleine Verpuffungen verursachte, sonst aber den Versuch nicht störte). Der Quecksilberbeschlag konnte bei der kleinen in Arbeit genommenen Menge selbstverständlich nur sehr schwach sein, er gab sich aber in beiden Fällen sehr deutlich zu erkennen, als ein kleines Jodkörnchen in den obersten Theil des abgekühlten und schräg gestellten Glases gebracht wurde. Nach einer Viertelstunde war der Beschlag roth und bei darauf folgendem Erhitzen sublimirte das rothe Quecksilberjodid mit gelber Farbe, um wieder nach der Abkühlung durch Streichen mit einem Glasstabe die ursprüngliche rothe Farbe anzunehmen. Es steht demnach fest, dass das schwarze Produkt freies Quecksilber enthält.

Wenn aber freies Quecksilber durch die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf trocknes Quecksilberchlorür entsteht, so ist es ganz natürlich, dass auch Chlorammonium entsteht. Beim Ausziehen des schwarzen Produktes mit kaltem Wasser, Filtriren und Zusatz von Silbernitrat zu dem Filtrate, erhielt ich denn auch einen starken Niederschlag von Chlorsilber, und dass dieses nicht von einer löslichen chlorhaltigen Quecksilberverbindung herrührt, geht daraus hervor, dass selbiges Filtrat durch Schwefelwasserstoff nur sehr schwach gefärbt wurde. (Vergl. S. 223 Anm.) Hierbei übersehe ich nicht, dass dies kein unumstösslicher Beweis für die Anwesenheit fertig gebildeten Chlorammoniums in dem schwarzen Produkte ist; man könnte sich ja vorstellen, dass dieses schwarze Produkt durch das zugesetzte Wasser derart zersetzt wird, dass Chlorammonium und der gewöhnliche Ammoniakniederschlag entstehen. Der Thatsache gegenüber, dass das schwarze Produkt ursprünglich freies Quecksilber enthält und also keine Quecksilberoxydulverbindung sein kann, erscheint aber diese Vorstellung, mit meiner ganz einfachen Deutung verglichen, als ein wenig gelungener Versuch, eine vermuthete Verbindung aufrecht zu erhalten, und jedenfalls würde dann die Frage zu beantworten sein, was denn diese quecksilberärmere Verbindung sei.

Mit Bezug auf das Vorhergehende und alles was sonst über die Fähigkeit des Quecksilbers, Amidverbindungen und dergleichen zu bilden, bekannt ist, nehme ich deshalb an, dass das schwarze Produkt dadurch entsteht, dass Hg_2Cl_2 und N_2H_6 sich in $NH_4Cl + Hg + HgH_2NCl$ umsetzen, d. h. die Reaction ist dieselbe, wie bei der Bildung des Ammoniakniederschlages und die Produkte sind nur darin verschieden, dass das sogenannte „Quecksilberchlorür-Ammoniak" das gebildete Chlorammonium noch enthält, der Ammoniakniederschlag dagegen nicht. Dass die Umsetzung auf dem trocknen Wege nur langsam verläuft, kann nicht überraschen; denn das Quecksilberchlorür bildet nach dem Trocknen ein ziemlich klumpiges Pulver, und da dieses noch während des Versuches ruhig liegt, kann das Ammoniakgas dasselbe nur schwer durchdringen.

Damit aber das schwarze Produkt mit Recht für ein solches Gemisch, wie oben angenommen, angesehen werden kann, muss noch nachgewiesen werden, dass seine sonstigen Eigenschaften mit dieser Annahme übereinstimmen. Dieser Nachweis wird im Folgenden gebracht werden.

Dass es beim Liegen an der Luft Ammoniak entwickelt, rührt davon her, dass das freie Quecksilber auf die beiden andern Bestandtheile zersetzend einwirkt, besonders aber auf das Chlorammonium, womit es unter Mitwirkung von Sauerstoff Quecksilberchlorür, (vergl. 223 Anm.) Ammoniak und Wasser bildet. Eine solche Reaction erscheint allerdings auffallend; man überzeugt sich aber leicht davon, dass sie nicht nur möglich ist, sondern auch ziemlich leicht eingeleitet wird. Reibt man nämlich in einem Porzellanmörser Quecksilber und trocknes Chlorammonium zusammen, so macht sich das Ammoniak bald bemerkbar. Wird der Mörser mit einer Glasplatte zugedeckt, auf deren Unterseite die gewöhnlichen Reagenzpapiere mittelst einiger Wassertropfen angebracht sind, dann tritt die alkalische Reaction schon nach wenigen Augenblicken hervor, und wenn man, nachdem das Ganze ungefähr eine Stunde gestanden hat, die Glasplatte wegnimmt, so kann man das Ammoniak deutlich riechen. Nach einigen Tagen wird die Entwicklung von Ammoniak allerdings schwächer, kann aber durch erneutes Zusammenreiben der Masse wieder intensiver gemacht werden. Es ist schon oben (S. 216) erwähnt,

dass auch bei der Einwirkung von Quecksilber auf den zweiten Bestandtheil des schwarzen Produktes, nämlich das Mercuriammoniumchlorid, Ammoniak entsteht, auf dieses wirkt es aber bedeutend schwächer als auf Salmiak ein.

Durch diesen Uebergang des freien Quecksilbers in gebundenes[1]) erklärt es sich auch leicht, dass dieses schwarze

---

[1]) Was überhaupt alles beim Stehen eines pulverförmigen Gemisches aus Quecksilber und Salmiak an der Luft gebildet wird, ist nicht leicht zu entscheiden; aus dem Folgenden geht aber hervor, dass ausser Ammoniak und Wasser wenigstens Quecksilberchlorür und Mercuriammoniumchlorid — oder eine ähnliche Verbindung — entstehen. Ersteres entsteht wohl nach der Gleichung:

$$2Hg + 2NH_4Cl + O = Hg_2Cl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

und letzteres vielleicht dadurch, dass ein Theil des gebildeten Quecksilberchlorürs sich mit dem gebildeten Ammoniak umsetzt, oder vielleicht direct, indem

$$Hg + NH_4Cl + O = HgH_2NCl + H_2O.$$

Für die Bildung dieser beiden Verbindungen, von welchen das Chlorür als die vorherrschende angesehen werden muss, spricht folgendes.

Ich liess das graue Pulver, welches in einem Porzellanmörser durch Zusammenreiben von ungefähr 2 Thln. reinen Quecksilbers und 1 Thl. Salmiak erhalten war, beinahe 14 Tage lose zugedeckt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Während dieser Zeit wurde die Masse hin und wieder aufs neue sorgfältig durchgemischt. Es wurde danach, zur Entfernung des unveränderten Salmiaks, kaltes Wasser zugesetzt, abfiltrirt und der Rückstand mittelst kalten Wassers ausgewaschen. Obgleich das Ganze nur ein paar Gramm betrug und das Auswaschen viel länger, als zur Entfernung einer so kleinen Menge Chlorammonium sonst nöthig ist, fortgesetzt wurde, gab das Waschwasser doch fortwährend Reaction mit Silbernitrat, und nahm nach Einleiten von Schwefelwasserstoff eine braune Farbe an. Diese Reactionen konnten weder von Quecksilberchlorür, da dies in Wasser völlig unlöslich ist, noch von Quecksilberchlorid, da dieser so leicht löslich ist, dass es schon längst entfernt sein müsste, herrühren. Ein Theil des so ausgewaschenen Pulvers wurde mit starker Kalilauge behandelt. Es nahm dabei gleich eine schwarze Farbe an, welche auf Quecksilberchlorür deutet, und beim Erhitzen entwickelte das alkalische Gemisch Ammoniak, indem der Niederschlag gleichzeitig etwas heller wurde, Umstände, die auf Mercuriammonchlorid oder ähnliches deuten. Der übrige Theil des ausgewaschenen Pulvers wurde in ein Becherglas gebracht und mit Wasser geschlämmt; es wurden dabei ein dunkler Rest, der noch unverändertes Quecksilber enthielt, und eine milchige Flüssigkeit erhalten. Letztere setzte beim Stehen ein beinahe weisses Pulver in ziemlich reichlicher Menge ab. Beim Behandeln mit starker Kalilauge wurde dieses Pulver schwarz (Quecksilberchlorür) und beim Erhitzen

Produkt beim Stehen unter einer Glocke mit Schwefelsäure weiss oder vielmehr „hell“ werden kann (S. 219 Anm.), denn da das freigemachte Ammoniak nach und nach von der Schwefelsäure absorbirt wird, und da ferner die Bestandtheile in solchem Verhältnisse vorhanden sind, dass alles Quecksilber gebunden werden kann, so wird die Reaction durch nichts gehindert. Anders mit dem ausgewaschenen, also chlorammoniumfreien Ammoniakniederschlage des Quecksilberchlorürs, der unter diesen Umständen dunkel bleibt; er kann nicht weiss werden, denn das freie Quecksilber kann nicht verdunsten (dies kann dagegen unter einer Glocke mit Goldchlorid geschehen) und da er zweimal soviel Quecksilber enthält, als von dem Mercuriammoniumchlorid allein gebunden werden kann, so kann er auch nicht gelb werden.

Dass der Gewichtsverlust des schwarzen Pulvers beim Zutritt der Luft grösser ist als die Gewichtszunahme des Quecksilberchlorürs im Ammoniakgase, wird ganz einfach dadurch erklärt, dass nicht nur Ammoniak entweicht, sondern auch Quecksilber verdunstet. Es ist auch leicht einzusehen, dass die Grösse des Gewichtsverlustes in jedem einzelnen Falle von den näheren Umständen während des Versuches abhängt; denn je nachdem die in Arbeit genommene Menge des Pulvers in mehr oder weniger dünner Schicht ausgebreitet ist, und je nach der Temperatur, der dieselbe ausgesetzt ist, wird die besprochene Reaction zwischen Quecksilber und Salmiak in verschiedenem Umfange sich vollziehen und also eine verschiedene Menge des freien Metalls gebunden werden können.

Dass der helle Rest, den das schwarze Produkt bei Luftzutritt hinterlässt, ausser Quecksilberchlorür noch eine bedeutende Menge einer anderen Quecksilberverbindung enthält, ist daraus ersichtlich, dass er, nachdem ein möglicherweise

---

damit entwickelte es Ammoniak (Mercuriammoniumchlorid). Mit Jodkalium übergossen, nahm es eine gelblichgrüne Farbe an (Quecksilberchlorür). Endlich wurde ein Theil davon 5 Minuten mit kalter, verdünnter Salzsäure (spec. Gew. = 1,035) geschüttelt und das Gelöste abfiltrirt. Das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff gleich einen Niederschlag, enthielt also Quecksilber, und gab durch Erhitzen mit starker Kalilauge, sowohl allein als unter Zusatz von Natriumsulfhydrat, eine deutliche Entwicklung von Ammoniak. Dieses Verhalten gegen Salzsäure u. s. w. spricht entschieden dafür, dass Mercuriammoniumchlorid in dem Pulver enthalten ist.

vorhandener Rest von Chlorammonium durch Auswaschen mit Wasser entfernt ist, in kalter verdünnter Salzsäure (spec. Gew. = 1,035) theilweise löslich ist. Der weisse, ungelöste Rest verhält sich wie Quecksilberchlorür. Die Lösung dagegen gab mit Ammoniak einen starken, weissen, mit Jodkalium einen starken, rothen Niederschlag; mit Schwefelwasserstoff gab sie einen reichlichen Niederschlag, und wurde danach Natron zugesetzt und erwärmt, so wurde Ammoniak entwickelt. Alles dieses deutet darauf hin, dass das Pulver Mercuriammoniumchlorid in ansehnlicher Menge enthält, und zeigt, wie fern es davon ist, „reines Quecksilberchlorür" zu sein, wie Rose meint (S. 219).

Damit, dass Mercuriammoniumchlorid vorhanden ist, stimmt auch sehr gut überein, dass beim Auswaschen sowohl des schwarzen Produktes als des hellen Restes die Waschwasser sehr lange auf Silbernitrat reagiren; denn jene Verbindung ist bekanntlicher Weise nicht vollständig unlöslich in Wasser. (Vergl. auch S. 223 Anm.)

Rose giebt ferner an, dass das schwarze Produkt durch Behandeln mit Salzsäure in Quecksilberchlorür umgebildet wird. Auch dieses stimmt mit dem Verhalten eines Gemisches der angegebenen Art überein; die Reaction besteht aber nicht, wie er meint, einfach darin, dass die Säure das Ammoniak aufnimmt und das Chlorür zurücklässt, sondern darin, dass sie das Mercuriammoniumchlorid löst, worauf die entstandene Lösung mit dem freien Quecksilber Quecksilberchlorür bildet (vergl. Natronniederschlag S. 449). — Hieraus ist ersichtlich, dass die Umsetzung beim Erhitzen des schwarzen Produktes, wobei nach Rose Ammoniak weggeht und Quecksilberchlorür zurückbleibt, weniger einfach ist, als von ihm angenommen.

Der Ammoniakniederschlag des oxalsauren Quecksilberoxyduls.

Zur Darstellung dieses Niederschlages habe ich, wo nichts anderes angegeben ist, oxalsaures Quecksilberoxydul verwendet, das durch Fällung einer verdünnten Lösung des Nitrates mit einer Oxalsäurelösung dargestellt war. Der weisse Niederschlag wurde gleich nach dem Auswaschen durch Ammoniak

in Ueberschuss zersetzt, und nach kurzem Stehen wurde das schwarzgraue Produkt sorgfältig ausgewaschen.

Bevor ich auf die Aenderung des Niederschlages unter Zutritt von Luft übergehe, theile ich einige Versuche mit, die dazu dienen sollten, das Verhältniss zwischen den Bestandtheilen derselben zu bestimmen.[1])

Das Verhältniss zwischen Oxalsäure und Amid (oder dem demselben entsprechendem Ammoniak) lies sich leicht bestimmen.

Der ausgewaschene Niederschlag gab nämlich nach Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss eine Lösung von neutralem oxalsaurem Ammoniak. Das blaue Lackmuspapier wurde allerdings durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs gleich roth, aber nachdem es einen Augenblick der Luft ausgesetzt gewesen war, wobei der H_2S wegging, wurde es wieder blau. Curcumapapier wurde von der Flüssigkeit nicht verändert. Es ist hieraus ersichtlich, dass der Niederschlag, als Amidverbindung aufgefasst, für jedes Molekül Oxalsäure 2 Amidgruppen enthalten muss.

Das Verhältniss zwischen Oxalsäure und Quecksilber habe ich dadurch bestimmt, dass ich zuerst oxalsaures Quecksilber-

---

[1]) Harff (Arch. Pharm. 5, 266. 1836.) legt dem Niederschlage die Formel N_2H_6, $C_2O_3 + 3Hg_2O$ bei; mit dem Resultate seiner Analyse ist aber eine Formel mit $4Hg_2O$ ebensogut vereinbar. Bei directer Bestimmung des Ammoniaks, sowie des Quecksilbers und Berechnung desselben als oxalsaures Ammoniak und Quecksilberoxydul, fand er nämlich respective 6,41 % und 90,13 % (nach den Atomzahlen jener Zeit 2,06 % Ammoniak und 86,7 % Quecksilber entsprechend); das Verhältniss zwischen diesen Zahlen ist aber = $N_2H_6C_2O_3 : 3{,}6Hg_2O$. Die fehlenden 3,46 % sieht er für Verlust an. Unter Hinweis auf Kane's Untersuchung über den Ammoniakniederschlag des Quecksilberchlorürs, bemerkt Berzelius (Årsberättelse 1837 S. 167), dass dieser und mehrere von Harff untersuchte Niederschläge wahrscheinlich Amidverbindungen sind. Dass die Formel Harff's daselbst mit $4Hg_2O$ wieder gegeben ist, mag vielleicht auf einem Druckfehler beruhen, doch enthalten auch die umgeschriebenen Formeln 8Hg. Souchay und Lenssen (Ann. Chem. **103**, 311) geben an, dass die Zusammensetzung veränderlich ist und u. a. davon abhängt, wie viel Ammoniak zugesetzt wird. Sie theilen jedoch nur die Resultate einer Analyse mit, wobei gefunden wurde: 92,19 % Quecksilberoxydul, 0,63 % Ammoniak, 4,22 % Oxalsäure und 2,96 % Wasser. Der Ammoniakgehalt beträgt hier nur ein Drittel von dem, was zur Sättigung der Oxalsäure nöthig ist.

oxydul (wegen der leichten Zersetzung wurde dies nur in ausgewaschenem Zustande benutzt, es konnte deswegen auch keine bestimmte Menge desselben in Arbeit genommen werden) mit Ammoniak zersetzte, den Niederschlag abfiltrirte und, nachdem er ausgewaschen war, mit Schwefelwasserstoff zersetzte. Die Oxalsäure wurde jetzt im Filtrate sowohl von dem Ammoniakniederschlage als von dem Quecksilbersulfid bestimmt. Das ammoniakalische Filtrat gab, auf ein kleines Volumen eingedunstet, mit Essigsäure angesäuert und mit Calciumchlorid gefällt, einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der nach starkem Glühen 0,482 Grm. Calciumoxyd hinterliess, und die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit, die eingedunstet, mit Ammoniak gesättigt und mit Essigsäure angesäuert wurde, gab auf ähnliche Weise 0,160 Grm. CaO. Bei einem zweiten ähnlichen Versuch, für welchen das Quecksilberoxalat durch Fällung mit neutralem Kaliumoxalat dargestellt wurde, erhielt ich auf dieselbe Weise aus den beiden Filtraten resp. 0,219 Grm. und 0,076 Grm. Calciumoxyd. Diese Versuche zeigen, dass das erste Filtrat dreimal soviel Kalk fällt, also dreimal soviel Oxalsäure enthält als das zweite, und es geht daraus hervor, dass der Ammoniakniederschlag aus $4(Hg_2O, C_2O_3)$ dadurch entsteht, dass $3C_2O_3$ an Ammoniak gebunden werden, $1C_2O_3$ dagegen im Niederschlage bleibt. Dieser enthält also 8 Hg auf C_2O_3.

Nach dem so gefundenen Verhältnisse zwischen den drei Substanzen, $C_2O_3 : N_2H_4 : 8Hg$, muss der Niederschlag sofern er die Hälfte des Quecksilbers in freiem Zustande enthält und sich übrigens den anderen oben besprochenen Niederschlägen anschliesst, also neben 4 Hg die Verbindung $3HgO, C_2O_3, HgN_2H_4$ enthalten. Dies ist aber nach Millon[1]) eben die Zusammensetzung des Ammoniakniederschlages des oxalsauren Quecksilberoxyds. Da diese Verbindung nach ihm wasserfrei ist, muss der schwarze Ammoniakniederschlag also 91,3% Quecksilber, davon die Hälfte oder 45,65% in freiem Zustande, enthalten. Dass die oben angegebenen Analysen

[1]) Ann. Chim. (1846) 18, 410. Nach Harff (a. a. O. S. 229) sollte die Zusammensetzung $N_2H_6C_2O_3 + 3HgO$ sein. Die Formel fordert 79,6% Quecksilber (die Analyse gab ihm nur 76,9%; er hat auch hier 4,17% Verlust), diejenige von Millon dagegen 84,03%.

(S. 226—227 Anm.) etwas weniger Quecksilber gegeben haben, kann u. a. vielleicht davon herrühren, dass das Ausgangsmaterial etwas Quecksilberoxyd enthielt.

Der Luft auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden Niederschläge, ausgesetzt, wechselt auch dieser nach und nach die Farbe und wird hell. Derselbe wird jedoch nur dann ganz weiss, wenn er ganz ausserordentlich dünn ausgebreitet ist; auf gewöhnliche Weise wird er bei 100° hellgelb und bei Zimmertemperatur hell bräunlichgelb, weshalb der Gewichtsverlust dann auch nicht die oben angegebene Grösse von 45,65% erreicht. Nach dem Liegen des Niederschlages bei gewöhnlicher Temperatur hatte er in zwei Monaten 37% und nach 3 Tagen bei 100° 40% an Gewicht verloren. Wie es demnach zu erwarten war, hinterliessen auch die Rückstände, als sie mit Salzsäure behandelt wurden, etwas Quecksilberchlorür. Der Unterschied zwischen der gefundenen und der berechneten Zahl ist also, besonders bei gewöhnlicher Temperatur, hier bedeutend grösser als bei den oben besprochenen Niederschlägen; es würde wohl sogar Bedenken gegen die angeführte Deutung hervorrufen können, wenn nicht eben die Erfahrungen, die wir bei jenen Niederschlägen gemacht haben (vergl. besonders S. 214 ff.), eine solche Annahme stützten. Von diesem Gesichtspunkte aus kann kaum bezweifelt werden, dass die von mir gegebene Deutung die richtige ist, und dass der Unterschied lediglich darauf beruht, dass bei einem Niederschlage etwas mehr Quecksilber in die gebundene Form übergeht, als bei einem anderen.

Aus den oben mitgetheilten Untersuchungen über die schwarzgrauen bis schwarzen Niederschläge, welche durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Quecksilberoxydulsalze entstehen, ergeben sich folgende Hauptresultate.

1. Die Ammoniakniederschläge der Quecksilberoxydulverbindungen geben bei Luftzutritt und unter Umständen, wo keine chemische Zersetzung derselben anzunehmen ist, gegen die Hälfte des enthaltenen Quecksilbers in freiem und gasförmigem Zustande ab; dabei verlieren sie ihre dunkle Farbe.
2. Sie enthalten ursprünglich gleichviel freies und gebun-

denes Quecksilber (S. 208 und 214), beim Liegen geht aber ein Theil des ersteren in die gebundene Form über. (S. 223.)

3. Die weissen oder hellen Verbindungen, die, nachdem das freie Quecksilber verdunstet ist, zurückbleiben, stimmen mit den Ammoniakniederschlägen der Quecksilberoxydverbindungen überein.

4. Die dunklen Niederschläge sind also nicht, wie bisher allgemein angenommen, Mercuroammoniumverbindungen und enthalten auch nicht solche, sondern sie sind Gemische von Quecksilber und Mercuriammoniumverbindungen. Die Zusammensetzung der einzelnen Niederschläge wird durch folgende Formeln ausgedrückt.

Niederschlag des Nitrates: $3Hg + HgN_2H_4 . 2HgO . N_2O_5$ oder
$3Hg + 2(HgH_2N . NO_3) . HgO.$

„ „ Sulfates: $4Hg + HgN_2H_4 . 3HgO . SO_3$ oder
$4Hg + (HgH_2N)_2SO_4 . 2HgO.$

„ „ Chlorürs: $Hg + HgH_2NCl.$

„ „ Oxalates: $4Hg + HgN_2H_4 . 3HgO . C_2O_3$ oder
$4Hg + (HgH_2N)_2C_2O_4 . 2HgO.$

5. Der schwarze Niederschlag, den Kane durch unvollständige Fällung des Nitrates mit Ammoniak erhielt nnd für eine bestimmte Verbindung ansah, ist ebenfalls ein Gemisch, welches freies Quecksilber enthält, sonst aber von dem unter 4. angeführten verschieden ist. (S. 206 Anm.)

6. Das sogenannte Quecksilberchlorür-Ammoniak Rose's, welches aus den wasserfreien Substanzen erhalten wird, stimmt mit dem Niederschlage des Chlorürs überein, nur enthält es zugleich Chlorammonium.

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

III. Abhandlung.[1])

Ueber dimolekulares Cyanmethyl;

von

Dr. Rudolf Holtzwart.

Im Anschluss an die Arbeit des Hrn. Prof. E. von Meyer über eine neue Klasse von Polymeren der Nitrile[2]) ist vor einiger Zeit eine vorläufige Mittheilung über „dimolekulares Cyanmethyl“ von mir erschienen.[3]) Im Folgenden soll ausführlich darüber berichtet werden.

Darstellung und Eigenschaften desselben.

Etwa 10 Grm. Natrium werden, in dünne Stückchen zerschnitten, in absolutem Aether suspendirt und dazu sorgfältig getrocknetes Cyanmethyl (28 Grm.) gefügt. Es beginnt lebhafte Entwicklung eines Gases (Methan) und die Abscheidung eines weissen, pulverigen Niederschlages, welcher die Natriumstücke theilweise fest umkleidet. Die Flüssigkeit, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet, erwärmt sich bald so stark, dass der Aether verdampft und sich im Kühler ansammelt. Da höhere Temperatur bei der Reaction vermieden werden soll, so ist es anfangs nöthig, den Kolben selbst noch zu kühlen, später verlangsamt sich die Einwirkung und muss zuletzt durch Erwärmen im Wasserbade auf etwa 40° unterstützt werden. Durch öfteres Umschütteln sorgt man dafür, dass sich der Niederschlag von den Natriumstückchen ablöst, und diese wieder blank und wirksam werden. Bei den angegebenen Mengenverhältnissen wird alles Natrium aufgebraucht.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 336 u. 39, 188.
[2]) Dies. Journ. [2] 38, 336.
[3]) Das. 38, 343.

Nachdem dies geschehen, wird der Niederschlag mittelst Saugvorrichtung filtrirt, einige Mal mit absolutem Aether gewaschen, um noch etwas vorhandenes unverändertes Cyanmethyl zu entfernen und dann ätherfeucht entweder in wenig Wasser eingetragen oder in gewöhnlichem Aether suspendirt und so viel Wasser dazu gegeben, dass er gerade in Lösung geht, oder drittens mit einer ziemlichen Menge gewöhnlichen wasserhaltigen Aethers längere Zeit am Rückflusskühler bis zur Siedetemperatur des Aethers erwärmt.

Im ersten Fall löst sich der Niederschlag zum Theil mit gelber Farbe im Wasser, welches stark alkalisch reagirt und durch Silberlösung fällbares Cyanid, also Cyannatrium enthält. Gleichzeitig scheidet sich auf der Flüssigkeit ein gelbliches Oel ab, welches nach Verdunsten des anhängenden Aethers, bei Sommertemperatnr erst nach Tagen, in der Kälte schneller zu einer durchscheinenden, anscheinend aus monoklinen Krystallen bestehenden Kruste erstarrt. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt, etwas mit kaltem Wasser zur Entfernung der anhängenden alkalischen Lauge gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und im Exsiccator getrocknet.

Trägt man den weissen Niederschlag in Aether ein und setzt so viel Wasser zu, dass er gerade in Lösung geht, so wird das sich abscheidende Oel von dem Aether aufgenommen und man gewinnt durch Verdampfen desselben die gleichen Krystalle wie vorher. Durch Einbringen einiger Krystalle in die concentrirte ätherische Lösung beschleunigt man sehr die Abscheidung der Verbindung. Der dritte Weg, nämlich längeres Kochen des weissen Niederschlages mit wasserhaltigem Aether, führt zu demselben Ziele, wie der vorige, nämlich zu einer ätherischen Lösung des Körpers, die wie oben behandelt wird.

Die Ausbeute beträgt 70%—80% der berechneten und scheint nach dem letzten Verfahren am besten zu sein.

Für die weitere Verarbeitung ist die Substanz nach dem Trocknen im Exsiccator genügend rein; zum Zweck der Analyse und Bestimmung des Schmelzpunktes wurde sie umkrystallisirt und zwar am besten aus Petroläther, aus welchem sie in schneeweissen, langen Nadeln anschoss. Die Krystalle sind sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, weniger in Wasser, sehr wenig in Petroläther. Im Exsiccator über Schwefelsäure

können sie unverändert aufbewahrt werden, dagegen werden sie an der Luft bald gelb und schmierig, nehmen einen unangenehmen süsslichen Geruch an und entwickeln Ammoniak. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°—53°. Die Analyse ergiebt dieselbe procentische Zusammensetzung wie die des Cyanmethyls.

1. 0,2607 Grm. lieferten durch Verbrennung 0,5564 Grm. CO_2 = 58,21% C und 0,1796 Grm. H_2O = 7,66% H.

2. 0,1565 Grm. gaben 45,7 Ccm. N bei 17° und 757 Mm. Druck = 37,37% N.

	Berechnet für C_2H_3N:		Gefunden: 1.	2.
C_2	24	58,46 %	58,21 %	—
H_3	3	7,33 „	7,66 „	—
N	14	34,21 „	—	34,37 %

Die Bestimmung der Dampfdichte, nach V. Meyer's Methode in Diphenylamindampf vorgenommen, ergab das doppelte Molekulargewicht: $C_4H_6N_2$.

0,0528 Grm. verdrängten 15 Ccm. Luft bei 17° und 731 Mm. Druck. Daraus ergiebt sich die Dichte zu 2,94, das Molekulargewicht zu 85, berechnet: 82.

Die Reaction, welche zur Bildung des neuen Körpers führt, verläuft in der gleichen Weise, wie dies E. v. Meyer beim Cyanäthyl gezeigt hat.[1])

Ein Atom Natrium zersetzt ein Molekül Methylcyanid, indem es sich mit dem Cyan desselben zu Cyannatrium verbindet; ein zweites Atom Natrium substituirt gleichzeitig in einem andern Molekül Cyanmethyl ein Wasserstoffatom unter Bildung von Natriumcyanmethyl CH_2NaCN und Freiwerden dieses Wasserstoffatoms, welches sich mit dem aus dem ersten Molekül CH_3CN entstandenen Methyl zu Methan vereinigt. Das Natriumcyanmethyl verbindet sich sofort mit einem dritten Molekül Cyanmethyl zu dem Natriumderivat der neuen Verbindung, welche durch Wasser in die neue Verbindung und Natriumhydrat zerlegt wird.

Folgende Formeln können diese Vorgänge veranschaulichen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} Na \\ + \\ Na \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_2CN \\ = \\ CH_2CN \end{matrix} \quad \begin{matrix} NaCN + CH_3.H \\ \\ + CH_2NaCN \end{matrix}$$

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 337 ff.

II. $CH_2NaCN + CH_3CN = C_4H_5NaN_2$

III. $C_4H_5NaN_2 + H_2O = C_4H_6N_2 + NaOH.$

Dass sich vorübergehend Natriumcyanmethyl bildet, wurde durch einen Versuch erwiesen.

Gleiche Moleküle Cyanmethyl und Jodäthyl wurden in absolut ätherischer Lösung ebenso mit metallischem Natrium behandelt, wie zur Darstellung des dimolekularen Cyanmethyls beschrieben ist. Auch hierbei entstand ein weisser Niederschlag, Cyannatrium und Jodnatrium enthaltend, und Methan entwickelte sich. Das ätherische Filtrat enthielt Butyronitril, welches folgendermassen nachgewiesen wurde. Nach Verdampfen des Aethers im Wasserbade wurde die zurückbleibende Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen, und die Fraction von 115°—125° für sich gesammelt. Der Versuch, daraus reines Butyronitril durch wiederholtes Fractioniren zu isoliren, fiel wegen der geringen Menge nicht günstig aus.[1])

Deshalb wurde die ganze Fraction zwischen 115°—125° mit mässig verdünnter Schwefelsäure verseift, die entstandene Fettsäure überdestillirt, das Destillat mit überschüssigem kohlensauren Natrium versetzt, zur Trockne gedampft und der Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Dieser Auszug enthielt fettsaure Natriumsalze und wurde mit Silberlösung fractionirt gefällt.

2. Fraction: 0,4112 Grm. gaben 0,2286 Grm. = 55,59% Ag.
4. Fraction: 0,3465 Grm. gaben 0,1919 Grm. = 55,38% Ag.

Die erste und dritte Fraction hatten sich nachweislich zersetzt. Buttersaures Silber enthält 55,36% Ag.

Die Reaction ist folgendermassen zu deuten: Auf das durch Natrium entstehende Natriumcyanmethyl wirkt Jodäthyl in der Weise ein, dass sich das Jod mit dem Natrium verbindet und Aethyl an die Stelle des letzteren tritt unter Bildung von Aethylmethylcyanid:

$$\begin{matrix} H_2 \\ C \\ Na \end{matrix} CN + C_2H_5J = NaJ + \begin{matrix} H_2 \\ C \\ C_2H_5 \end{matrix} CN.$$

[1]) Die Kohlenstoffbestimmung eines bei 119° übergehenden Tropfens ergab 71,86% anstatt 69,56%, die Wasserstoffbestimmung 10,71% statt 10,14%.

Der in der ätherischen Lösung von Cyanmethyl durch Natrium nach Gleichung I und II (S. 232) entstehende, oben beschriebene weisse Niederschlag ist ein Gemisch von einem Molekül Cyannatrium und einem Molekül der Verbindung: $C_4H_5NaN_2$, welche beide in der ätherischen Flüssigkeit vollkommen unlöslich sind. Die Verbindung $C_4H_5NaN_2$ konnte zwar auf keine Weise isolirt werden, indessen machten Wägungen des aus einer bestimmten Menge Natrium erzeugten Niederschlages ihre Existenz mehr als wahrscheinlich. Da ein Trocknen und Wägen des Niederschlages in gewöhnlicher Weise seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht anging, so wurde er im luftleeren Gefäss gewogen. Eine gewogene Menge Natrium wurde in einem starkwandigen Kolben unter Aether so lange mit Cyanmethyl behandelt, bis keine Natriumpartikelchen zu sehen waren. Alsdann wurde in den Hals des Kolbens mittelst Gummikorkes ein gut schliessender Glashahn befestigt und der Kolben im Wasserbade allmählich auf 100° erwärmt. Der Aether destillirte über und ebenso der grösste Theil des überschüssig zugesetzten Cyanmethyls. Da letzteres dem Niederschlage sehr fest anhaftete, so wurde noch evacuirt, und dadurch der letzte Rest des Cyanmethyls entfernt. Nachdem der Glashahn geschlossen, wurde das Ganze gewogen:

1. Versuch. Angewandt: 2,7 Grm. Na,
Erhalten: 8,7 „ Niederschlag.

2. Versuch. Angewandt: 6,3 Grm. Na,
Erhalten: 20,5 „ Niederschlag.

Nach der Gleichung:

$$3C_2H_3N + 2Na = C_4H_5NaN_2 + NaCN + CH_4$$

sollen aus 46 Natrium 153 Theile Reactionsgemisch entstehen, also aus

2,7 Grm. Na 8,9 Grm. Niederschlag
6,3 „ Na 20,9 „ „

Diese quantitativen Versuche stimmen demnach vollkommen mit der Berechnung überein.

Ueber die chemische Constitution des neuen Körpers möge hier nur gesagt werden, dass er aufgefasst werden kann

als Imidoacetylcyanmethyl[1]) $\begin{matrix} CH_3.C{=}NH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}$, oder aber als das tautomere Nitril der β-Amidocrotonsäure $\begin{matrix} CH_3C.NH_2 \\ \| \\ CHCN \end{matrix}$.

Manche der folgenden Versuche lassen sich besser mit Hülfe der letzteren Auffassung deuten.

Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie beim Acetessigester, welcher ja bekanntlich bei einigen Reactionen sich wie Oxycrotonsäureester verhält.

Verhalten des Imidoacetylcyanmethyls gegen starke Reduktionsmittel.

Einige Gramm der Verbindung wurden in absolutem Alkohol gelöst, und Natrium in dünnen Scheibchen eingetragen. Das sich entwickelnde Gas roch stark ammoniakalisch. Nach erfolgter Lösung des Natriums wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, der Salzrückstand einige Mal in einem Kolben mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen und der Auszug mittelst alkoholischer Platinchloridlösung fractionirt gefällt. In den einzelnen Fractionen wurde nach dem Trocknen bei 110° der Platingehalt ermittelt.

1. Fraction: 0,7136 Grm. Platindoppelsalz ergaben 0,3037 Grm. = 42,56 % Pt.
3. Fraction: 0,4231 Grm. lieferten 0,1727 Grm. = 40,82 % Pt.
4. Fraction: 0,3569 Grm. lieferten 0,1437 Grm. = 40,26 % Pt.
5. Fraction: 0,3986 Grm. ergaben 0,1562 Grm. = 39,19 % Pt.

Das Platinchloriddoppelsalz des Aethylamins enthält 39,13 % Pt. Da siedender Alkohol nicht unmerkliche Mengen von Chlorammonium löst, so war dessen Platindoppelsalz den ersten Fractionen beigemengt.

Daraus ergiebt sich, dass Natrium in alkoholischer Lösung das Molekül der neuen Verbindung spaltet, d. h. Natrium verhält sich einmal gegen diese wie gegen Cyanmethyl. Andererseits deutet das Auftreten von Ammoniak darauf hin, dass das eine Stickstoffatom anders fungirt als das zweite.

[1]) Vergl. meine Auffassung der homologen Verbindung (dies. Journ. [2] 38, 340). — Statt obiger Bezeichnung Imidoacetylcyanmethyl wäre Imidoäthylcyanmethyl, statt Imidopropionyl — Imidopropyl — correcter; jedoch möge die erstere Benennungsweise, als einmal eingeführt und leicht verständlich, beibehalten werden. E. v. Meyer.

Verhalten gegen Acetylchlorid.

Der Versuch wurde angestellt, um aus der etwaigen Bildung eines Acetylderivates auf die Constitution der Verbindung zu schliessen.

Zu dem Zwecke wurden etwa 10 Grm. des dimolekularen Cyanmethyls in absolutem Aether gelöst, und zwei Moleküle Acetylchlorid (20 Grm.) hinzugefügt. Es schied sich ein anfangs weisser, später hellgelber Niederschlag aus, der sich nach tüchtigem Schütteln gut absetzte. Abfiltrirt und zwischen Fliesspapier und über Aetzkalk getrocknet, erwies er sich chlorhaltig.

1. 0,2783 Grm. Niederschlag lieferten 0,1723 Grm. AgCl, entspr. 0,0426 Grm. = 15,31 % Cl.

2 0,2184 Grm. gaben 0,0079 Grm. Ag und 0,1209 Grm. AgCl, entspr. 0,0325 Grm. = 14,88 % Cl.

Dieser Chlorgehalt passt für eine Verbindung von 2 Mol. $C_4H_6N_2$ und 1 Mol. C_2H_3OCl, welche 14,61 % Cl verlangt.

Das chlorhaltige Produkt wurde darauf mit wenig Wasser übergossen und eine Zeit lang unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Die Farbe ging von hellgelb in reinweiss über. Abfiltrirt und einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen, erwies sich der Körper jetzt als chlorfrei. Das Filtrat war stark sauer und enthielt Chlorwasserstoff, sowie Essigsäure. Durch öfteres Umkrystallisiren des Rückstandes aus kochendem Wasser wurde das Präparat analysenrein in schönen, langen, schneeweissen Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt lag bei 222°—223°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,1923 Grm. Substanz gaben durch Verbrennung 0,4628 Grm. CO_2 = 65,64 % C und 0,1096 Grm. H_2O = 6,35 % H.

2. 0,1039 Grm. lieferten 0,2497 Grm. CO_2 = 65,55 % C und 0,0609 Grm. H_2O = 6,53 % H.

3. 0,1247 Grm. gaben 31,0 Ccm. N bei 15° und 761,6 Mm. Druck = 28,99 % N.

Die Zahlen führen auf die Zusammensetzung einer sauerstofffreien Verbindung $C_8H_9N_3$.

	Berechnet für $C_8H_9N_3$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_8	96	65,31 %	65,64	65,55	—
H_9	9	6,12 „	6,35	6,53	—
N_3	42	28,57 „	—	—	28,99

Das Resultat des Versuchs ist demnach ein ganz anderes als das erwartete. Acetyl ist nicht in die ursprüngliche Verbindung eingetreten, da das erhaltene Produkt sauerstofffrei ist.

Der Körper $C_8H_9N_3$ ist entstanden zu denken aus 2 Mol. $C_4H_6N_2$ unter Austritt von 1 Mol. NH_3. Zunächst bildet sich eine lose Verbindung von der empirischen Formel:

$$C_{10}H_{15}N_4OCl = 2C_4H_6N_2 + C_2H_3OCl,$$

die schon durch Wasser zersetzt wird im Sinne der Gleichung:

$$2C_4H_6N_2 . C_2H_3OCl + H_2O = C_8H_9N_3 + NH_4Cl + C_2H_4O_2.$$

Nimmt man das dimolekulare Cyanmethyl als das Nitril der β-Amidocrotonsäure an, $CH_3C(NH_2)=CH-CN$, so könnte man für den Körper $C_8H_9N_3$ die Formel:

$$\begin{array}{c} CH_3C=CH-CN \\ | \\ NH \\ | \\ CH_3C=CH-CN \end{array}$$

aufstellen, entstanden aus 2 Mol. β-Amidocrotonitril – 1 Mol. H_3N.

Verhalten des Imidoacetylcyanmethyls gegen starke Salzsäure.

Etwa 10 Grm. des dimolekularen Cyanmethyls wurden mit 20 Grm. 25 procent. Salzsäure (ein wenig mehr als die auf gleiche Moleküle berechnete Menge) übergossen. Unter ziemlicher Erwärmung folgte zunächst vollständige Lösung; dabei war Bildung von Oeltröpfchen, die sich sogleich ebenfalls lösten, deutlich zu beobachten. Später trübte sich die Flüssigkeit durch reichliche Salmiakausscheidung. Das Ganze wurde mehrere Male mit reinem Aether ausgeschüttelt, derselbe sorgfältig mit Aetzkalk getrocknet und aus einem Kolben mittelst eines gehörig getrockneten Luftstromes abgedunstet. Es blieb eine kleine Menge eines gelblich gefärbten, flüchtigen Oels zurück. Einer Reinigung konnte dasselbe jedoch nicht unterworfen werden, weil die Ausbeute zu gering war. Darum wurde auf die Analyse verzichtet und seine Zusammensetzung auf folgende Art ermittelt: Seine verdünnte wässrige Lösung lieferte mit essigsaurem Phenylhydrazin weisse, schwer lösliche

Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 96°—97° lag; die Krystalle färbten sich an der Luft (oder am Licht?) schnell gelblich, auch über Schwefelsäure, und rochen nach einigen Tagen deutlich nach Phenylhydrazin. Ihre Analyse musste deshalb bald nach der Darstellung gemacht werden.

1. 0,2222 Grm. lieferten durch Verbrennung 0,5631 Grm. CO_2 = 69,12 % C und 0,1273 Grm. H_2O = 6,38 % H.

2. 0,1506 Grm. gaben 30,1 Ccm. N bei 9° und 764 Mm. Druck = 24,17 %.

Diese Zahlen ergeben die Formel $C_{10}H_{11}N_3$:

	Berechnet auf $C_{10}H_{11}N_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_{10}	120	69,36 %	69,12 %	—
H_{11}	11	6,36 „	6,38 „	—
N_3	42	24,28 „	—	24,17 %

Die Werthe passen auf das Produkt der Condensation von Phenylhydrazin mit Cyanaceton:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + N_2H_3C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3C = N_2HC_6H_5 \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + H_2O.$$

Demnach kann das oben beschriebene Oel als Cyanaceton angesprochen[1]) werden.

Der Vorgang zur Bildung desselben ist ein ganz analoger, wie der zur Bildung des α-Cyandiäthylketons aus dem dimolekularen Cyanäthyl[2]), d. h. es wird Imid durch Sauerstoff ersetzt:

$$\begin{matrix} CH_3CNH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3CO \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + NH_3.$$

Der Stickstoffgehalt des dimolekularen Cyanmethyls wird also beim Behandeln mit Salzsäure zur Hälfte als Ammoniak, resp. Chlorammonium abgespalten. Ein quantitativer Versuch bestätigte dies.

0,4228 Grm. reinen dimolekularen Methylcyanids, mit Salzsäure einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, dann mit Platinchloridlösung versetzt, lieferten eine Quantität Ammoniumplatinchlorid mit 0,5113 Grm. Platingehalt. Dies entspricht 17,2 % N. Der Gesammtstickstoff ist berechnet zu 34,15 %.

---

[1]) Vergl. übrigens die abweichenden Angaben von Glutz (dies. Journ. [2] 1, 141) u. Bender (Ber. 4, 518).

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 340.

Einige Tropfen des Cyanacetons blieben einige Tage lang im verschlossenen Gefäss stehen. Sie waren zu einer hellorange gefärbten glasigen Masse erstarrt, die bei dem Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, oberhalb 230° verkohlte. Dieselbe war scheinbar unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform. Leider kann davon nur eine Stickstoffbestimmung angegeben werden, die Kohlenstoffbestimmung misslang.

0,2092 Grm. lieferten bei 7° und 760 Mm. Druck 29 Ccm. = 16,79% N.

Ein Stickstoffgehalt von 16,87% kommt dem Cyanaceton zu. Der Körper ist also vermuthlich ein Polymerisationsprodukt des letzteren.

Verhalten des dimolekularen Cyanmethyls gegen siedendes Wasser.

Siedendes Wasser zersetzt das dimolekulare Methylcyanid in merkwürdiger Weise. Als Hauptprodukt entsteht durch längeres Kochen ein in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslicher, schön krystallisirender Körper, welcher im Gegensatz zum Ausgangsmaterial sehr beständig erscheint. Daneben entweicht mit den Wasserdämpfen Ammoniak, Blausäure undein Produkt, welches Silberlösung stark reducirt und mit Phenylhydrazin in Wasser schwer lösliche Nadeln bildet. Bei der Darstellung dieser Verbindungen wurde folgendermassen operirt: Etwa 15 Grm. dimolekularen Cyanmethyls wurden in einem Kolben mit etwa 250 Grm. Wasser erhitzt, die entstehenden flüchtigen Produkte mittelst Wasserdampf abgetrieben und als wässriges Destillat gesammelt. Die anfangs nur sehr wenig gefärbte Lösung wurde allmählich dunkelgelb, und der erst sehr kräftige Ammoniakgeruch wurde schwächer, bis er zuletzt ganz aufhörte. Als dies eingetreten, wurde das Erhitzen und Durchleiten des Wasserdampfstromes unterbrochen, und die Flüssigkeit im Kolben erkalten gelassen. Dabei schieden sich durch Mutterlauge gelb gefärbte Krystallnadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein weiss ausfielen. Das Präparat schmolz nicht unzersetzt, sondern verkohlte oberhalb 230°.

Die Analyse führte auf die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O$.

1. 0,1415 Grm. Substanz lieferten durch Verbrennung 0,3360 Grm. CO_2 = 64,76 % C und 0,0725 Grm. H_2O = 5,69 % H.

2. 0,2493 Grm. gaben bei 13° und 755 Mm. Druck 41,2 Ccm. N = 19,4 % N.

	Berechnet für $C_8H_8N_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C_8	96	64,86 %	64,76 %	—
H_8	8	5,41 „	5,69 „	—
N_2	28	18,92 „	—	19,4 %
O	16	10,81 „	—	—

Der Vorgang zur Bildung dieses Körpers kann am besten mittelst der Annahme, dass dimolekulares Methylcyanid das β-Amidocrotonsäurenitril sei, gedeutet werden. Zwei Moleküle desselben zersetzen sich mit einem Molekül Wasser:

$$\begin{matrix} CH_3C = CHCN \\ | \\ NH_2 \\ NH_2 \\ | \\ CH_3C = CHCN \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}O = \begin{matrix} CH_3C = CHCN \\ | \\ O \\ | \\ CH_3C = CHCN \end{matrix} + 2NH_3.$$

Wie schon oben erwähnt, liess sich ausser Ammoniak und Cyanwasserstoff ein Silberlösung stark reducirender Körper im wässrigen Destillat nachweisen. Dasselbe lieferte, schwach essigsauer gemacht und mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, einen hellgelb gefärbten Niederschlag aus zarten Nädelchen, die gesammelt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und getrocknet wurden. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 97° ermittelt.

Stickstoffbestimmung.

0,2983 Grm. Substanz lieferten bei 14° und 754 Mm. Druck 63 Ccm. N = 24,65 %.

Der Körper ist also identisch mit dem aus Cyanaceton durch essigsaures Phenylhydrazin erhaltenen Produkt, dessen Stickstoffgehalt zu 24,28 % berechnet ist, und dessen Schmelzpunkt bei 97° ebenfalls mit dem obigen übereinstimmt.

Vielleicht kommt die Eigenschaft des Destillates, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, dem Oxyaceton zu; denn aus dem Gehalt an Blausäure in der Lösung könnte man auf eine secundäre Zersetzung des Cyanacetons in Oxyaceton schliessen:

$$CH_3COCH_2CN + H_2O = CH_3COCH_2OH + HCN.$$

Das Resultat des ganzen Versuches ist demnach, dass das dimolekulare Cyanmethyl in zweifacher Weise mit siedendem Wasser reagirt. Einmal bildet es damit, wie mit wässriger Salzsäure, das so leicht flüchtige Cyanaceton, sodann den festen, schön krystallisirenden Körper $C_8H_8N_2O$.. Das erste Mal ist die Reaction am besten in Einklang zu bringen mit der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3C{=}NH \\ | \\ CH_2CN \end{array}$$

für das dimolekulare Cyanmethyl, das andere Mal besser mit der des tautomeren β-Amidocrotonitrils:

$$\begin{array}{l} CH_3C{-}NH_2 \\ \| \\ CHCN. \end{array}$$

Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf die Verbindung: $C_8H_8N_2O$.

Der Versuch wurde unternommen, um durch Ersatz des Sauerstoffs mittelst Chlor das Molekül der Verbindung eventuell zu spalten und zu dem Nitril einer bekannten Chlorcrotonsäure zu gelangen. Daraus hätte dann auf die wahre Constitution der Ursprungsverbindung geschlossen werden können. Das Ergebniss des Versuches war aber ein anderes.

Gleiche Moleküle des Körpers $C_8H_8N_2O$ und Fünffachchlorphosphor (von letzterem ein kleiner Ueberschuss) wurden in einem Kolben mit Steigerohr auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Die Masse wurde allmählich schmierig, färbte sich braun und Salzsäuregas entwich. Der Kolben wurde darauf im Oelbade auf 120°—130° erhitzt, um das gebildete Phosphoroxychlorid wegzutreiben. Beim Erkalten erstarrte das Produkt krystallinisch und konnte nach 24 stündigem Stehen in der Kälte zwischen Thonplatten von dem grössten Theil der anhaftenden schmierigen Bestandtheile befreit werden. Die zurückbleibenden, noch schmutzig gelb gefärbten Krystalle besassen einen eigenthümlichen, lange anhaftenden Geruch. Sie wurden zweimal aus einem Gemisch von einem Theil absolutem Aether und vier Theilen Petroläther umkrystallisirt, fielen daraus mikrokrystallinisch und rein weiss aus und zeigten constanten Schmelzpunkt bei 174°—175°. Der Geruch war be-

deutend schwächer als vorher. Eine Chlorbestimmung ergab einen Gehalt von 0,81 % Chlor. Offenbar rührte dieser nur von einer Verunreinigung her. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Petroläther war das Präparat nicht völlig chlorfrei zu erhalten. Dagegen zeigte eine aus heissem Wasser krystallisirte Probe keine Chlorreaction mehr und auch keine Spur des früheren Geruchs, jedoch unveränderten Schmelzpunkt. So vorbereitet wurde die Substanz analysirt und ergab die Zusammensetzung $C_8H_6N_2$.

1. 0,1373 Grm. lieferten 0,372 Grm. CO_2 = 73,89 % C u 0,0635 Grm. H_2O = 5,14 % H.
2. 0,1014 Grm. gaben 19 Ccm. N bei 7° u. 762 Mm. Druck = 21,7 %.

	Berechnet auf $C_8H_6N_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_8	96	73,85 %	73,89 %	—
H_6	6	4,61 „	5,14 „	—
N_2	28	21,54 „	—	21,7 %

Vielleicht ist als primäres Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Körper $C_8H_8N_2O$ eine Chlorverbindung $C_8H_8N_2Cl_2$ entstanden, die sich dann unter Abspaltung zweier Moleküle Chlorwasserstoff in die Verbindung $C_8H_6N_2$ umwandelte.

Nähere Untersuchung desselben konnte wegen Mangels an Material nicht ausgeführt werden, wird jedoch vorbehalten.

Darstellung einer dimolekularen Verbindung aus Cyanphenyl und Cyanmethyl; Imidobenzoylcyanmethyl.

Zwei Moleküle Methylcyanid und etwas mehr als ein Molekül Phenylcyanid wurden zusammen in absolutem Aether gelöst und ebenso mit der berechneten Menge Natrium (2 Mol.) behandelt, wie zur Darstellung des dimolekularen Cyanmethyls beschrieben ist.

Die Reaction erfolgte hierbei weit weniger energisch und musste gleich anfangs durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt werden. Der sich abscheidende Niederschlag hatte eine röthlichgraue Farbe, die Natriumstückchen wurden von demselben viel fester umkleidet und durchsetzt, so dass selbst nach längerem Behandeln noch Natrium unverbraucht war. Dasselbe machte sich beim Eintragen des abfiltrirten Nieder-

schlags in wenig Wasser in unangenehmer Weise bemerkbar, so dass sehr vorsichtig damit vorgegangen werden musste. Wie früher schied sich auf der Flüssigkeit ein gelb gefärbtes Oel aus, welches aber schneller als beim Cyanmethyl, wenn auch nicht zu harten Krystallen, so doch zu einer butterartigen Masse erstarrte, die durch Filtriren von der alkalischen Lauge getrennt werden konnte. Dieselbe wurde zwischen Fliesspapier gepresst und dann aus einem Gemisch von wenig Essigäther und viel Ligroin umkrystallisirt. Nach mehrmaliger Wiederholung des Umkrystallisirens schossen kleine, weisse Nadeln an, deren Schmelzpunkt bei 86° gefunden wurde. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

$$C_9H_8N_2 = C_6H_5CN + CH_3CN.$$

1. 0,113 Grm. Substanz lieferten 0,3095 Grm. CO_2 = 74,7 % C und 0,0608 Grm. H_2O = 5,98 % H.

2. 0,0948 Grm. gaben bei 16° und 753 Mm. Druck 15,8 Ccm. N = 19,25 % N.

	Berechnet für $C_9H_8N_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_9	108	75,00 %	74,7 %	—
H_8	8	5,56 „	5,98 „	—
N_2	28	19,44 „	—	19,25 %

Der Körper ist gemäss den beim dimolekularen Methylcyanid entwickelten Erörterungen entweder als:

Imidobenzoylcyanmethyl: $C_6H_5C(=NH)CH_2CN$

oder als das tautomere

β-Amidozimmtsäurenitril: $C_6H_5C(=NH_2)CHCN$

aufzufassen.[1])

Anhangsweise sei noch der Versuche gedacht zur Darstellung einiger dem Kyanäthin ähnlichen Basen durch Erhitzen der Natriumverbindung des dimolekularen Cyanmethyls mit Nitrilen im zugeschmolzenen Rohr auf 140°.

---

[1]) Für die erstere Auffassung spricht sehr gewichtig die eben jetzt von mir gemachte Beobachtung, dass der in Rede stehende Körper mit verdünnter Salzsäure glatt das von Haller (Bull. soc. 45, 271; 48, 23) beschriebene Cyanacetophenon $C_6H_5CO-CH_2CN$ liefert. E. v. M.

Synthese von Kyanmethin.

Etwa 10 Grm. des Gemisches der Natriumverbindung und des Cyannatriums (dargestellt nach S. 231) wurden mit soviel Methylcyanid versetzt, dass ein nicht zu dünner Brei entstand, und 4—5 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich eine kleine Menge Ammoniak. Der Inhalt war vollständig erstarrt und wurde zunächst mit warmem absoluten Aether ausgezogen; derselbe hinterliess verdunstet eine kleine Menge von Krystallen, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Kyanmethins 179°—180° zeigten. Der in Aether unlösliche, bei weitem grösste Theil des Rohrinhaltes wurde in Wasser eingetragen, in welchem er sich vollständig löste, und diese alkalische Lösung mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Dieselbe hinterliess nach dem Verdunsten Krystalle, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt ebenfalls den Schmelzpunkt des Kyanmethins 180° zeigten.

Stickstoffbestimmung.

0,1586 Grm. lieferten bei 22° und 753 Mm. Druck 48,2 Ccm. N = 34,1 % N.

Berechnet für Kyanmethin:
$C_6H_9N_3$ = 34,15 %.

Die Darstellung des Kyandiäthylmethins wurde in analoger Weise versucht. Anstatt das Natriumderivat des dimolekularen Methylcyanids mit Cyanmethyl einzuschliessen, wurde dasselbe mit Cyanäthyl vermischt und der gleichen Temperatur wie vorher ausgesetzt. Als Hauptprodukt blieb bei der Behandlung des Rohrinhalts mit Wasser eine grössere Menge schwerlöslichen Kyanäthins zurück, welches auch durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde. Aus dem wässrigen Filtrat von diesem konnte jedoch kein Körper von constantem Schmelzpunkte isolirt werden. Constatirt wurde, dass, wenn das gesuchte Kyandiäthylmethin sich wirklich gebildet hatte, seine Menge sicherlich sehr gering zu der des Kyanäthins war.

Ebenso wenig gelang die Darstellung eines Kyandiphenylmethins durch Einwirkung von Benzonitril auf obige Natriumverbindung.

Aus vorstehender Arbeit ergeben sich nicht unerhebliche Verschiedenheiten zwischen dem dimolekularen Cyanäthyl und Cyanmethyl, wie schon früher bei den trimolekularen Polymeren beider Nitrile, dem Kyanäthin und Kyanmethin, sich Unterschiede gezeigt hatten.

Leipzig, Februar 1889.

IV. Abhandlung.

Ueber die Polymerisation einiger Nitrile;

von

Dr. Robert Wache.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. v. Meyer unternahm ich die Untersuchung der polymerisirenden Wirkung des Natriums auf einige kohlenstoffreiche Nitrile. Besondere Aufmerksamkeit sollte der Frage gewidmet werden, ob sich dabei Verschiedenheiten zwischen den einfacher und complicirter zusammengesetzten Nitrilen ergeben würden.

Dimolekulares Cyanpropyl: $C_3H_7—C(NH)—C_3H_6CN$. (Imidobutyrylcyanpropyl).

Ganz analog der Darstellung des dimolekularen Cyanäthyls[1]) gelang die Gewinnung des dimolekularen Cyanpropyls. 20 Grm. Propylcyanid wurden in der etwa gleichen Menge absoluten Aethers gelöst, und in die Lösung 4 Grm. Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Sogleich machte sich die Reaction dadurch bemerkbar, dass die Flüssigkeit sich trübte und am Boden des Gefässes sich allmählich ein körniger Niederschlag absetzte. Dabei entwich ein Gas, welches als ein Kohlenwasserstoff (Propan) erkannt wurde. Als die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nachliess, und auch durch häufiges Umschütteln nicht mehr reger gemacht werden konnte, wurde auf dem Wasserbade noch so lange erwärmt, bis fast alles

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 336.

Natrium verbraucht war. Der Niederschlag wurde dann abgesaugt und, mit wenig absolutem Aether ausgewaschen, in Wasser eingetragen. Zum Theil löste er sich darin, zum Theil verwandelte er sich in ein Oel, welches sich an der Oberfläche des Wassers ansammelte und selbst nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrte. Deshalb wurde es mit Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt. Nachdem bis 119° eine geringe Menge überschüssigen Propylcyanids übergegangen war, destillirte bei 279°—280° (uncorr.) ein dickes, gelblich gefärbtes Oel über, welches nach nochmaliger Destillation zur Analyse verwendet wurde.

0,1648 Grm. gaben 28,60 Ccm. = 20,39 % N bei 14° u. 759 Mm. Druck.

	Berechnet auf C_4H_7N:	Gefunden:
N	20,30 %	20,39 %.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde nicht für nöthig erachtet, nachdem für Cyanäthyl und Cyanmethyl die analoge Umwandlung durch Natrium nachgewiesen war.

Die Bildungsweise dieses dimolekularen Propylcyanids kann entsprechend derjenigen des dimolekularen Aethylcyanids auf folgende Weise erklärt werden: Ein Atom Na verbindet sich mit dem CN eines Moleküls Propylcyanid zu NaCN, ein zweites substituirt ein Atom H in einem andern Molekül Propylcyanid. Die so entstandene Natriumverbindung lagert sich sofort an ein drittes Molekül Propylcyanid an, während das frei werdende H-Atom mit dem durch die Entziehung von CN entstandenen Propyl Propan bildet.

I. $Na_2 + 2(C_3H_7CN) = NaCN + C_3H_8 + C_3H_6NaCN$,

II. $C_3H_6NaCN + C_3H_7CN = C_6H_{13}NaN_2$.

Diese dimolekulare Natriumverbindung setzt sich sodann beim Eintragen in Wasser um in das dimolekulare Propylcyanid und Natronhydrat.

Kyanpropin und Kyandiäthylpropin.

Das Kyanpropin ist durch directe Einwirkung von Natrium auf Propylcyanid dargestellt worden.[1]) Es gelang mir, dasselbe noch auf eine andere Weise zu gewinnen. Die oben

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 37, 397.

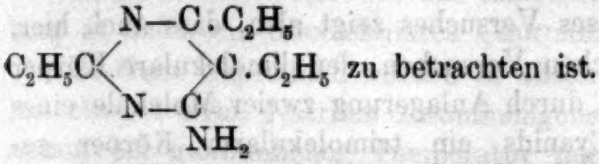
beschriebene Natriumverbindung des dimolekularen Propylcyanids wurde mit Propylcyanid im Rohr eingeschlossen, und vier bis fünf Stunden lang auf 180° erhitzt. Der Inhalt des Rohres zeigte sich dann vollständig verändert, das flüssige Propylcyanid war verschwunden und an seine Stelle waren gut ausgebildete prismatische Krystalle getreten. Um dieselben von dem beigemengten Cyannatrium zu befreien, wurde der ganze Rohrinhalt in Wasser eingetragen, der Rückstand abfiltrirt und wiederholt aus Aether umkrystallisirt. So gereinigt bildete das Produkt zugespitzte, prismatische Krystalle von Kyanpropin, welche bei 115° schmolzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1010 Grm. lieferten 18 Ccm. = 20,30 % N bei 17° und 750 Mm. Barometerstand.

	Berechnet auf $C_{12}H_{21}N_3$:	Gefunden:
N	20,30 %	20,30 %.

Auf dieselbe Weise wie das Kyanpropin erhielt ich einen polymeren Körper gemischter Zusammensetzung, das Kyandiäthylpropin, welches rationell als Amidotriäthylmiazin[1]:



zu betrachten ist.

Die Natriumverbindung des dimolekularen Propylcyanids wurde nach dem Absaugen möglichst schnell in ein Rohr gebracht, und dazu so viel Aethylcyanid gegossen, dass sie damit gut durchfeuchtet war. Das Rohr, vier bis fünf Stunden lang einer Temperatur von 180° ausgesetzt, zeigte sich nach dem Erkalten auch hier mit einer krystallinischen Masse erfüllt, welche, um etwa vorhandenes überschüssiges Aethylcyanid zu entfernen, einige Zeit mit Aether digerirt, abfiltrirt und in Wasser eingetragen wurde. Dabei blieb der grösste Theil derselben ungelöst, wurde abfiltrirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol, in welchem die Substanz leicht löslich ist, vollkommen rein erhalten. Man gewinnt so schöne, durchsichtige Krystalle von monoklinem, denen des Kyanäthins ähnlichem Habitus. Sie sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, so dass durch

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 39, 156 u. 197 u. die V. Abhandlung.

Eindampfen der Mutterlaugen noch bedeutende Quantitäten erhalten werden können. Auch ihr Schmelzpunkt (183°—184°) liegt dem des Kyanäthins (189°) sehr nahe, so dass die Vermuthung auftauchte, es habe sich auch bei diesem Processe diese so leicht aus Cyanäthyl entstehende Base gebildet. Die Analyse führte jedoch zu der Zusammensetzung: $C_{10}H_{17}N_3$.

0,1711 Grm. gaben 34,6 Ccm. = 23,46 % N bei 13° und 758 Mm. Barometerstand. Bei der Verbrennung lieferten 0,0966 Grm. Substanz 0,2364 Grm. CO_2 und 0,0860 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}N_3$:		Gefunden:
N_3	23,47 %	23,46 %
C_{10}	67,04 „	66,74 „
H_{17}	9,46 „	9,89 „

Die aus der Analyse abgeleitete Formel $C_{10}H_{17}N_3$ entspricht einem gemischt polymeren Körper, welcher durch Vereinigung von einem Molekül Propyl- und zwei Molekülen Aethylcyanid entstanden zu denken ist.

$$C_{10}H_{17}N_3 = C_3H_7CN + 2C_2H_5CN.$$

Das Resultat dieses Versuches zeigt also, dass auch hier, wie bei andern ähnlichen Versuchen, der dimolekulare Körper wieder gespalten und durch Anlagerung zweier Moleküle eines anderen primären Cyanids ein trimolekularer Körper gebildet ist.

Dass auch in diesem polymeren Körper ein Stickstoffatom eine andere Rolle spielt als die beiden anderen und in demselben in Verbindung mit zwei Atomen Wasserstoff als Amid (NH_2) fungirt, wurde durch Darstellung der zugehörigen Oxyverbindung: $C_{10}H_{15}N_2(OH)$ bewiesen, welche rationell als Oxytriäthylmiazin zu bezeichnen ist.

Etwa 1 Grm. der Substanz wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr mehrere Stunden lang einer Temperatur von 170° ausgesetzt. Nach dem Erkalten wurde sie mit Wasser verdünnt, die entstandene Krystallmasse abfiltrirt und dann einige Zeit mit stark verdünntem Ammoniak gekocht, um die Base chlorfrei zu erhalten. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, wurde die neue Base in schneeweissen, seideglänzenden Nadeln erhalten,

welche bei 144° schmolzen. Sie entsteht fast quantitativ nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{17}N_3 + H_2O + HCl = C_{10}H_{16}N_2O + NH_4Cl.$$

Ihr basischer Charakter ist im Verhältniss zu dem des Kyandiäthylpropins durch den Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Amid bedeutend abgestumpft. Sie löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Löst man die Base in verdünnter Salpetersäure, fügt Silbernitrat hinzu und Ammoniak bis zur Neutralisation, so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{15}AgN_2O$.

Stickstoffbestimmung des Oxytriäthylmiazins:

0,0892 Grm. gaben 12,5 Ccm. = 15,88 % N bei 19° und 750 Mm. Druck.

	Berechnet auf $C_{10}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N	15,55 %	15,88 %.

Dimolekulares Capronitril.

Imidocaproylcapronitril: $C_5H_{11}C(NH)C_5H_{10}CN$.

In ähnlicher Weise wie das dimolekulare Butyronitril gelang es auch, ein dimolekulares Capronitril darzustellen.

20 Grm. Capronitril wurden in absolut ätherischer Lösung mit etwa 4 Grm. Natrium zusammengebracht und, da die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst träge von statten ging, am Rückflusskühler mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Auch hier zeigte sich bald die Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlags, welcher die Natriumstückchen dicht einhüllte und der Reaction entzog. Durch öfteres Loslösen desselben mit einem Glasstabe konnte dieser Uebelstand immer für einige Zeit beseitigt werden. Eine Gasentwicklung wurde dabei nicht wahrgenommen, da das bei dem Process sich bildende Hexan bei gewöhnlicher Temperatur schon kein Gas mehr ist, also im Aether gelöst bleibt. Da sich der Niederschlag seiner schleimigen Consistenz wegen weder durch Asbest noch durch Glaswolle abfiltriren liess, wurde der Aether und mit ihm das Hexan abdestillirt und dann der zurückbleibende Niederschlag, durch etwas Capronitril, welches sich der Reaction entzogen hatte, verunreinigt, in Wasser eingetragen. Cyannatrium ging in Lösung und auf der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit schied sich ein

dickes Oel ab, das auch nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrte. Es wurde deshalb mit Aether aufgenommen und, nachdem unter gewöhnlichem Druck bei 155° das überschüssige Capronitril abdestillirt war, der fractirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 245°, unter etwa 20 Mm. Druck, ging der grösste Theil desselben als ein stark gelb gefärbtes, syrupartiges Oel über, welches nochmals fractionirt und zur Stickstoffbestimmung verwendet wurde.

0,2102 Grm. gaben 26,1 Ccm. = 14,04 % N bei 19° und 748 Mm. Druck.

	Berechnet für $(C_6H_{11}N)_2$:	Gefunden:
N	14,43 %	14,04 %.

Capron.

Entsprechend der Constitution des dimolekularen Propionitrils[1]) kann dem polymeren Capronitril folgende Formel ertheilt werden:

$$C_5H_{11}C(N.H)$$
$$\vert$$
$$CH.(C_4H_9CN).$$

Einen Beleg dafür lieferte die Umwandlung desselben in Diisoamylketon. Es geschah in der Weise, dass der als Oel erhaltene dimolekulare Körper mehrere Stunden mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt wurde. Schon beim Zusammentreffen der Salzsäure mit dem dimolekularen Körper bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich eine reichliche Menge Chlorammonium, durch Eliminirung der Imidgruppe entstanden, abgeschieden. Diese Abscheidung von Chlorammonium hatte nach 3—4stündigem Erhitzen noch erheblich zugenommen. In dem Rohr machte sich beim Oeffnen ein starker Druck bemerkbar, und aus der salzsauren Flüssigkeit entwichen noch beträchtliche Mengen von Kohlensäure. Das Oel, welches sich auf der Flüssigkeit angesammelt hatte, wurde mit Aether aufgenommen, mit Sodalösung geschüttelt, getrocknet und fractionirt. Der grösste Theil desselben ging bei 226°, dem Siedepunkt des Diisoamylketons, als gelbliches Oel über.

Bei der Verbrennung gaben 0,1130 Grm. des Oels 0,3205 Grm. CO_2 = 77,35 % C und 0,1305 Grm. H_2O = 12,83 % H.

---

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. 38, 336.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O$:		Gefunden:
C_{11}	77,64 %	77,35 %
H_{22}	12,94 „	12,83 „
O	9,42 „	—

Den Process kann man sich in zwei Phasen verlaufend vorstellen. In der ersten (schon bei gewöhnlicher Temperatur) wird die Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzt:

$$\begin{matrix} C_5H_{11}CNH \\ | \\ CH(C_4H_9)CN \end{matrix} + H_2O + HCl = NH_4Cl + \begin{matrix} C_5H_{11}CO \\ | \\ CH(C_4H_9)CN \end{matrix},$$

in der zweiten, beim Erhitzen auf 150°, wird das Cyan verseift:

$$\begin{matrix} C_5N_{11}CO \\ | \\ CH(C_4H_9)CN \end{matrix} + 2H_2O + HCl =$$

$$\begin{matrix} C_5H_{11}CO \\ | \\ CH(C_4H_9)COOH \end{matrix} + NH_4Cl.$$

und aus der so entstandenen Caproylcapronsäure durch Abspaltung von Kohlensäure das Diisoamylketon gebildet.

$$\begin{matrix} C_5H_{11}CO \\ | \\ CH(C_4H_9)COOH \end{matrix} = CO_2 + C_5H_{11}COC_5H_{11}.$$

Natrium und Benzylcyanid in ätherischer Lösung.

Wichtig erschien die Beantwortung der Frage, ob auch primäre, der aromatischen Reihe angehörende Cyanide dem obigen Polymerisationsprocess unterliegen. Zu diesem Zwecke wurden 15 Grm. Benzylcyanid in ungefähr demselben Gewicht Aether gelöst und in die Lösung 2 Grm. Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Sofort überzogen sie sich mit einer dünnen Schicht eines röthlich gefärbten Niederschlags. Die Lösung färbte sich allmählich gelb, dann dunkelroth. Bei öfterem Umschütteln ging die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur etwa eine halbe Stunde lang vor sich und konnte dann durch mehrstündiges Erwärmen auf einem etwas über die Siedetemperatur des Aethers erhitzten Wasserbade fast bis zur Vollendung, d. h. nahezu bis zum Verschwinden der Natriumstückchen gebracht werden. Nun zeigte sich zwar am Boden des Gefässes

ein schleimiger Niederschlag, seine Menge stand aber in keinem Verhältnisse zu derjenigen des angewandten Benzylcyanids, ein Umstand, welcher bald darin seine Erklärung fand, dass die muthmassliche Natriumverbindung des dimolekularen Benzylcyanids in beträchtlicher Menge im Aether löslich ist und sich beim Absaugen des entstandenen Niederschlags (zum grössten Theil Cyannatrium) aus dem Filtrat körnig krystallinisch ausschied. Es wurde deshalb bei späteren Versuchen immer so verfahren, dass das Kölbchen, in welchem der Versuch angestellt wurde, nach Beendigung der Reaction mit einem gut passenden durchbohrten Kork, in welchen ein Chlorcalciumrohr eingefügt war, verschlossen und so bis zum fast vollständigen Verdunsten des Aethers stehen gelassen wurde. Ein theilweises Abdestilliren des Aethers ist nicht thunlich, da dann der Niederschlag immer eine schmierige Consistenz annimmt. Die bei der Reaction auftretende Rothfärbung dürfte wohl auf eine secundär verlaufende Oxydation durch die atmosphärische Luft zurückzuführen sein. Sie tritt nicht ein, wenn man den Versuch in der Weise anstellt, dass man das Kölbchen mittelst Vorstoss an einem weiten Kühlrohr befestigt, den Aether, in den die berechnete Menge Natrium bereits eingetragen worden, längere Zeit im Sieden erhält und dann in das mit Aetherdampf vollständig erfüllte Kölbchen durch das Kühlrohr das Benzylcyanid hinzufliessen lässt. Verschliesst man dann das Kölbchen schnell, während der Aether noch im Sieden ist, in oben beschriebener Weise, so kann man die muthmassliche Natriumverbindung des Benzylcyanids in schönen, zu Gruppen vereinigten mattglänzenden Krystallen erhalten, die an feuchte Luft gebracht, nach dem Verdunsten des anhaftenden Aethers sofort zerfliessen.

Bemerkt sei noch beiläufig, dass die Reaction im Kohlensäurestrom überhaupt nicht stattfindet.[1])

Um das dimolekulare Benzylcyanid zu gewinnen, wurde wie bei den analogen Versuchen mit den Nitrilen der Fettreihe verfahren. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Aether ausgewaschen und in Wasser eingetragen. Er löste sich zum grössten Theil und hinterliess ein Oel, welches auch

[1]) Vergl. übrigens die Untersuchungen von V. Meyer, Ber. 21, 1291 ff. über die Vertretbarkeit von Wasserstoff im Cyanbenzyl durch Natrium.

nach mehrtägigem Stehen nicht fest wurde und daher durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte. Aber auch wiederholt angestellte Versuche durch fractionirte Destillation bei gewöhnlichem Druck oder im Vacuum blieben ohne Erfolg. Nur Toluol, welches bei dem Process nach der Gleichung:

$$Na_2 + 3C_6H_5CH_2CN = NaCN + C_6H_5CH_3 + \begin{matrix} C_6H_5CHNaCNH \\ | \\ CHC_6H_5 \end{matrix}$$

entsteht, und überschüssiges Benzylcyanid gingen über. Der Rest verkohlte.

Da es nicht möglich war, das dimolekulare Benzylcyanid rein darzustellen, so wurde der Versuch gemacht, dasselbe durch Ueberführung in das Dibenzylketon wenigstens nachzuweisen. Doch auch dieser Versuch blieb erfolglos. Es resultirte der Hauptmenge nach nur Benzoësäure. Dass die Natriumverbindung jedenfalls existirt und ein den entsprechenden Verbindungen der Fettreihe analoges Verhalten zeigt, wurde durch die folgenden Versuche klar erwiesen.

Kyandiphenylbenzylin: $C_{22}H_{17}N_3$.

Der durch die Einwirkung von Natrium auf Benzylcyanid in der früher angegebenen Weise erhaltene Niederschlag wurde noch ätherfeucht in ein Rohr eingetragen, mit nicht zu viel Cyanphenyl übergossen, 5 Stunden auf 170°—180° erhitzt, der Inhalt des Rohres dann einige Zeit mit Aether digerirt, der ungelöst bleibende Rückstand abgesaugt und dann in Wasser eingetragen. Er löste sich fast vollständig auf, aus dem Rest konnte ein reines Produkt nicht gewonnen werden. Dagegen schied sich aus dem ätherischen Filtrat allmählich eine reichliche Menge eines krystallinischen Körpers aus, welcher abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden, zu Warzen gruppirten Nadeln rein erhalten wurde. Er schmilzt bei 175°, hat stark basischen Charakter, löst sich leicht in Salzsäure, scheidet sich aber aus der nicht zu verdünnten Lösung, sowie man dieselbe mit einem Glasstabe durchrührt, in Gestalt des salzsauren Salzes wieder aus.

Die Analyse der Base gab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung.

0,1539 Grm. lieferten 18,1 Ccm. = 13,22 % N bei 18,5° u. 742 Mm. Druck.

Verbrennung.

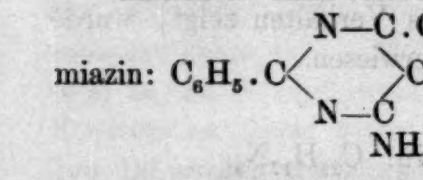
0,1674 Grm. Substanz gaben 0,4998 Grm. CO_2 = 81,42 % C und 0,0799 Grm. H_2O = 5,32 % H.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3$:		Gefunden:
C_{22}	81,73 %	81,42 %
H_{17}	5,26 „	5,32 „
N_3	13,01 „	13,22 „

Die procentische Zusammensetzung dieser Base entspricht einem trimolekularen Cyanide, welches durch Vereinigung von einem Molekül Benzylcyanid und zwei Molekülen Phenylcyanid entstanden zu denken ist.

$$C_{22}H_{17}N_3 = C_7H_7CN + 2C_6H_5CN.^{1})$$

Rationell kann diese Verbindung als Amido-triphenyl-

miazin:  betrachtet werden.

Das Resultat dieses Versuches steht also in vollem Einklang mit der oben und schon früher erörterten Bildungsweise gemischter Kyanverbindungen.

Um zu untersuchen, ob die Base eine ein- oder mehrsäurige ist, wurde der Chlorgehalt des salzsauren Salzes festgestellt. Es geschah einfach in der Weise, dass dasselbe in stark verdünntem Alkohol gelöst, und zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung Silbernitrat bis zur vollständigen Fällung des Chlors als Chlorsilber hinzugefügt wurde.

0,1466 Grm. des Salzes gaben 0,0144 Grm. = 9,77 % Cl.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	9,88 %	9,77 %.

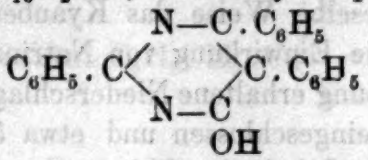
Die Base ist also einsäurig.

---

[1]) Versuche, ein Kyandiäthylbenzylin zu gewinnen, schlugen fehl. Anstatt seiner wurde zu wiederholten Malen Kyanäthin erhalten. Eine davon gemachte Stickstoffbestimmung ergab 25,39 % N. (Berechnet 25,45 % N.)

Durch Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure auf 170° im Rohr wurde daraus die ihr entsprechende

Oxybase $C_{22}H_{15}N_2OH$, d. i. Oxy-triphenylmiazin



dargestellt. Nach 4—5stündigem Erhitzen zeigte sich das Rohr mit schuppigen, glänzenden Krystallen erfüllt, die abfiltrirt und mit Wasser zusammengebracht, allmählich matt wurden. Durch Kochen mit Wasser unter allmählichem Zusatz von Ammoniak wurde die Base frei gemacht, abgesaugt und aus absolutem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, in blendend weissen, verfilzten Nadeln rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 340° und wurde deshalb nicht genauer ermittelt. Ihr basischer Charakter ist durch Eintritt des Hydroxyls an Stelle von NH_2 fast ganz abgestumpft, so dass sie in Alkalien leichter löslich ist, als in Säuren.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1685 Grm. lieferten 13,4 Ccm. N = 9,08 % N bei 17° u. 749 Mm. Barometerstand.

0,1124 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3320 Grm. CO_2 = 0,0906 Grm. C = 81,48 % C und 0,0497 Grm. H_2O = 0,00552 Grm. H = 4,82%.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
C_{22}	81,48 %	81,48 %
H_{16}	4,94 „	4,82 „
N_2	8,64 „	9,08 „
O	4,94 „	—

Die Bildungsweise dieser Verbindung erhellt aus der Gleichung:

$$C_{22}H_{17}N_3 + H_2O + HCl = NH_4Cl + C_{22}H_{16}N_2O.$$

Ein Versuch, aus dem Kyandiphenylbenzylin durch Destilliren desselben über schwach glühenden Zinkstaub die Base $C_{22}H_{16}N_2$ darzustellen, hatte keinen Erfolg. Zwar konnte die Entstehung von Ammoniak nachgewiesen werden, auch ging ein gelbes Oel über, welches zum Theil fest wurde; der daraus isolirte Körper erwies sich aber als unverändertes Kyandiphenylbenzylin.

Kyanbenzylin: $C_{24}H_{21}N_3$.

Die Entstehung des Kyandiphenylbenzylins drängte zu dem Versuche, auf dieselbe Weise das Kyanbenzylin zu gewinnen.

Der durch die Einwirkung von Natrium auf Benzylcyanid in ätherischer Lösung erhaltene Niederschlag wurde mit Benzylcyanid im Rohr eingeschlossen und etwa 5 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der Inhalt des Rohres war zum grössten Theil fest geworden, wurde einige Zeit mit Aether digerirt, abfiltrirt und in Wasser eingetragen. Zurück blieb eine wenig Vertrauen erweckende, theils schmierige, theils feste Masse. Sie wurde in Alkohol gelöst. Aus der dunkelroth gefärbten, dickflüssigen Lösung schieden sich allmählich undeutlich krystallinische, noch stark gefärbte Körnchen ab, welche abfiltrirt, abgepresst und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, zu Warzen vereinigte, dem oben beschriebenen Kyandiphenylbenzylin sehr ähnliche Nadeln lieferten. Durch nochmaliges Umkrystallisiren wurden sie vollkommen rein erhalten und schmolzen dann bei 106° (uncorr.).

Stickstoffbestimmung.

0,2038 Grm. der Substanz lieferten 21,8 Ccm. = 12,00 % N bei 22° und 753 Mm. Druck.

Verbrennung.

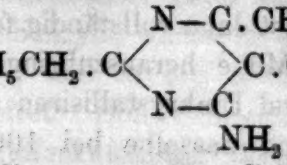
0,1210 Grm. Substanz gaben 0,3626 Grm. CO_2 = 87,72 % C und 0,0684 Grm. H_2O = 6,28 % H.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3$:		Gefunden:
C_{24}	82,05 %	81,72 %
H_{21}	5,98 „	6,28 „
N_3	11,97 „	12,00 „

Der erhaltene Körper ist also in der That ein polymeres Benzylcyanid[1]) und zwar, wie aus der weiter unten erwähnten

[1]) Von Frankland wurde aus Benzylcyanid mittelst Zinkäthyl ein polymeres Benzylcyanid, welches er Kyanbenzin nannte, erhalten. Später wurde von A. Pinner (Ber. 17, 2010) ein gleich zusammengesetzter polymerer Körper als Nebenprodukt aus Benzylchlorid und Cyankalium gewonnen. Beide unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte (170° und 221°) von dem oben beschriebenen Kyanbenzylin. Wahrscheinlich ist der von Pinner dargestellte Körper das dem Kyanphenin analog constituirte Cyanurtribenzyl.

Darstellung und Analyse des Platinchloriddoppelsalzes und der zugehörigen Oxybase hervorgeht, das Kyanbenzylin, welches nach seiner Analogie mit den Kyanalkinen als Amido-



phenyldibenzylmiazin: $C_6H_5CH_2.C<\begin{matrix}N-C.CH_2C_6H_5\\ \\ N-C\end{matrix}>C.C_6H_5$ anzusprechen ist.

Dasselbe ist eine Base. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, ballt sie sich zu zähen Klumpen zusammen, indem sich das salzsaure Salz bildet. Dieses ist im Wasser, auch im heissen, sehr schwer löslich, leichter in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich in Form von Oeltröpfchen wieder aus. Mit Platinchlorid liefert dieses ein in schönen, dunkelgelb gefärbten Prismen krystallisirendes Platinchloriddoppelsalz von der Formel:

$$[(C_{24}H_{21}N_3)HCl]_2PtCl_4.$$

0,3347 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen: 0,0585 Grm. = 17,47 % Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,51 %	17,47 %.

Das Kyanbenzylin ist also, wie zu erwarten war, ebenfalls eine einsäurige Base.

Erwähnt sei noch, dass bei der oben beschriebenen Darstellung des Kyanbenzylins, wie spätere Versuche zeigten, das Einschliessen im Rohr vermieden, und das Kyanbenzylin einfach in der Weise dargestellt werden kann, dass man die Natriumverbindung des dimolekularen Benzylcyanids mit Benzylcyanid in einem Kölbchen mit Steigrohr im Oelbade mehrere Stunden auf 180° erhitzt und dann ebenso verfährt wie vorher.

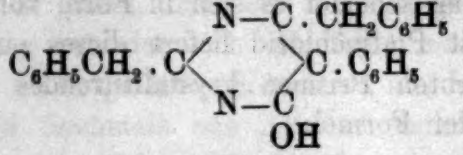
Darstellung von Kyanbenzylin aus Cyanbenzyl mittelst Natriumalhoholat.

Bei der oben beschriebenen Darstellungsweise des Kyanbenzylins liess die Ausbeute viel zu wünschen übrig. Eine von E. v. Meyer beobachtete Bildungsweise des Kyanäthins[1]) gab mir ein Mittel an die Hand, das Kyanbenzylin in grösseren Quantitäten zu bereiten.

[1]) Dies. Journ. 38, 584.

Trockenes, frisch dargestelltes Natriumäthylat wird mit etwa der doppelten Menge Benzylcyanid im Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 170°—180° erhitzt. Der Inhalt des Rohres ist dann vollständig fest und hart geworden, so dass er nur mit Mühe herauszubringen ist. Nach dem Eintragen in Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, liefert der Rückstand dasselbe bei 106° schmelzende Kyanbenzylin und dieses dasselbe Platinchloriddoppelsalz wie in dem vorher beschriebenen Versuche.

Oxy-phenyldibenzylmiazin: $C_{24}H_{20}N_2O$ =



Aus dem Kyanbenzylin resultirt ebenso wie aus allen Kyanalkinen eine Oxybase von der Formel $C_{24}H_{20}N_2O$. Sie wurde in ganz analoger Weise wie die anderen Oxybasen trimolekularer Cyanide durch Erhitzen des Kyanbenzylins mit concentrirter Salzsäure auf 170°—180° erhalten und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, rein weisse, glänzende, verfilzte Nadeln, die bei 180° (uncorr.) schmelzen. Sie hat sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als auch den einer schwachen Base, löst sich in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure und verdünnte Salzsäure bei genauem Neutralisiren in schönen, langen Nadeln wieder ausgeschieden.

Sowohl das durch Erhitzen der Natriumverbindungen des dimolekularen Benzylcyanids mit überschüssigem Benzylcyanid dargestellte Kyanbenzylin als auch das aus Benzylcyanid mittelst Natriumalkoholat erhaltene Produkt lieferte auf diese Weise die Oxybase $C_{24}H_{20}N_2O$.

1. 0,1756 Grm. derselben gaben 12,4 Ccm. = 8,08 % N bei 18° und 753 Mm. Barometerstand.

2. 0,1605 Grm. gaben 11,6 Ccm. = 8,31 % N bei 16° und 750 Mm. Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
N	7,95 %	8,08	8,31 %.

Diese Oxybase entsteht nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{21}N_3 + H_2O + HCl = NH_4Cl + C_{24}H_{20}N_2O.$$

Dieselbe Oxyverbindung wurde aber noch auf eine andere Weise erhalten. Reines Kyanbenzylin wurde in etwa der fünffachen Menge Eisessig gelöst, und in die Lösung trockenes salpetrigsaures Gas[1]) eingeleitet. Sofort machte sich unter mässiger Erwärmung Stickstoffentwicklung bemerkbar. Als diese nachliess, und die Lösung dunkelgrün getärbt, also mit N_2O_3 gesättigt war, wurde die Gasentwicklung unterbrochen, und die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Es schied sich dabei ein weisser Krystallbrei aus, welcher abgesaugt wurde und, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, dasselbe oben beschriebene Oxy-phenyldibenzylmiazin lieferte.

Diese Umwandlung des Kyanbenzylins in die Oxybase verläuft aber nicht so glatt, wie die vorher erwähnte mit conc. Salzsäure. Nebenbei bilden sich noch andere, zum Theil schmierige Produkte, deren Entstehung wohl auf eine weitergehende Nitrirung zurückzuführen ist. Ferner wurde aus den weingeistigen Mutterlaugen eine nicht unbeträchtliche Menge Phenylessigsäureamid vom Schmelzpunkt 154°—155° erhalten, dessen Zusammensetzung durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen wurde.

0,1407 Grm. gaben 13 Ccm. N = 10,52 % bei 17° und 751 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,37 %	10,52 %.

Zum weiteren Nachweis desselben wurde das Amid durch Kochen mit Alkalien und Fällen mit Salzsäure in die Phenylessigsäure selbst übergeführt, und diese durch Bestimmung des Schmelzpunktes (78°) nachgewiesen.

Die Entstehung dieses Amids konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden.

Acetylderivat der Oxybase. — Um die Gegenwart von Hydroxyl in der Oxybase nachzuweisen, wurde der Versuch gemacht, die Acetylverbindung derselben darzustellen. 1 Grm. der Oxybase wurde mit 5 Grm. Essigsäureanhydrid etwa $^1/_2$ Stunde lang in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Ver-

[1]) Vergl. E. v. Meyer, dies. Journ. 26, 242. (Oxybase des Kyanäthins.)

treiben des überschüssigen Anhydrids blieb ein gelb gefärbtes Oel zurück, das schnell zu einer durchsichtigen Masse erstarrte. Mit absolutem Aether übergossen, ging diese zum grössten Theil leicht in Lösung, zurück blieb ein krystallinisches Pulver, welches bald als unverändert gebliebene Oxybase erkannt wurde. Aus dem Filtrate schieden sich nach und nach zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die bei 84°—85° (unc.) schmolzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1980 Grm. gaben 12,6 Ccm. = 7,32 % N bei 19° und 761 Mm. Barometerstand.

Berechnet.	Gefunden:
N 7,10 %	7,32 %.

Dimolekulares Benzoylcyanid.

Durch die Einwirkung von festen Alkalien oder Natrium auf Acetylcyanid wurde von Hübner ein wohl charakterisirter, krystallisirter Körper, das dimolekulare Acetylcyanid erhalten.[1]) Ein dimolekulares Benzoylcyanid aber war bis jetzt noch unbekannt. Im Anschluss an obige Beobachtungen versuchte ich dasselbe auf folgende Weise darzustellen. Vollkommen trockenes Benzoylcyanid wurde in etwa der gleichen Menge absoluten Aethers gelöst, und in die Lösung Natrium in dünnen Scheiben schnell eingetragen. Bei gewöhnlicher Temperatur konnte auch nach längerer Zeit eine Reaction kaum wahrgenommen werden. Bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade zeigte sich aber die allmähliche Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlags. Die Flüssigkeit färbte sich erst gelb, dann roth. Nach 48stündigem Erwärmen wurde die Reaction unterbrochen, der Niederschlag abfiltrirt und nach der Entfernung der unverändert gebliebenen Natriumstückchen in Wasser eingetragen. Er löste sich darin fast momentan mit geblicher Farbe auf. Die wässrige Lösung reagirte alkalisch und enthielt Cyannatrium in beträchtlicher Menge. Durch Ausschütteln mit Aether konnte derselben ein einheitliches Produkt nicht entzogen werden. Das obige ätherische Filtrat dagegen

[1]) Durch Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäure wurde derselbe Körper neuerdings auch von Kleemann gewonnen. (Ber. 18, 256.)

wurde nach dem Verdunsten des Aethers vollkommen fest. Es wurde abgepresst, in heissem absoluten Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz der genügenden Menge Wassers in Form von gut ausgebildeten, glänzenden Nadeln gefällt. Auf diese Weise mehrmals umkrystallisirt, schmolzen die Nadeln bei 95° (uncorr.).

Stickstoffbestimmung.

0,2075 Grm. gaben 18,9 Cem. = 10,39 % N bei 18° und 751 Mm. Barometerstand.

Verbrennung.

0,1203 Grm. gaben 0,3236 Grm. CO_2 = 73,35 % C und 0,0480 Grm. H_2O = 4,42 % H.

Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
N_2	10,68 %	10,39 %
C_{18}	73,28 „	73,35 „
H_{10}	3,82 „	4,42 „
O_2	12,22 „	—

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen also auf die Zusammensetzung des Benzoylcyanids oder einer polymeren Verbindung desselben. Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte führt zu der Annahme, dass der neue Körper dem Benzoylcyanid polymer ist. Für die Vermuthung, dass die bei 95° schmelzende Verbindung dimolekulares Benzoylcyanid sei, spricht ihr dem Diacetyldicyanid analoges Verhalten beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren. Wie dieses dadurch in Ammoniak, Blausäure und Essigsäure, so geht jenes in Ammoniak, Blausäure und Benzoësäure über. Diese Umsetzung vollzieht sich beim dimolekularen Benzoylcyanid allmählich schon in der Kälte. In Anbetracht dieser leichten Zersetzbarkeit ist es auch nicht rathsam, den Körper aus heissem Wasser, aus dem er in schönen, langen Nadeln erhalten werden kann, umzukrystallisiren.

Ueber die Constitution dieses Polymerisationsproduktes konnte eine klare Vorstellung bis jetzt nicht gewonnen werden.

Leipzig, Februar 1889.

V. Abhandlung.

Chemische Constitution des Kyanäthins nebst Beiträgen zur Kenntniss desselben und seiner Abkömmlinge;

von

E. von Meyer.

Die Frage nach der chemischen Constitution des Kyanäthins, des am längsten bekannten Repräsentanten einer grossen Körperclasse, hat manche Forscher beschäftigt, ohne dass bisher eine befriedigende Lösung gefunden werden konnte. — Kolbe und Frankland, welche dasselbe vor 41 Jahren in Bunsen's Laboratorium entdeckten, hielten die Auffassung für möglich, das Kyanäthin sei ein gepaartes Amid[1]): $C_7^{H_{13}}_{(CN)_2}.NH_2$ (nach heutiger Schreibweise formulirt). — Nach A. W. Hofmann's Entdeckung der Di- und Triamine wurde die Ansicht geäussert, dasselbe könne ein Triamin von der Zusammensetzung: $(C_3H_5)_3'''N_3$ sein. Später trat die Meinung hervor, dass die fragliche Base wahrscheinlich Cyanurtriäthyl: $(C_2H_5)_3(CN)_3$ sei.[2])

Das erste bestimmte Ergebniss meiner vor nahezu zehn Jahren begonnenen Versuche[3]) über Kyanäthin war der Nachweis, dass darin 1 Atom Stickstoff als Amid (NH_2) fungirt; es wurde gezeigt, dass an Stelle des letzteren Hydroxyl leicht eintreten kann; dieses liess sich durch Chlor ersetzen, welches selbst durch Wasserstoff, Methoxyl, sowie durch Amid, Hydroxyl substituirbar ist, derart dass durch letztere Reactionen Kyanäthin und die sogen. Oxybase desselben zurückgebildet wurden. Auf andere, von mir festgestellte Thatsachen soll im Folgenden noch eingegangen werden. — Näheren Einblick in die Constitution des Kyanäthins gestatteten die Beobachtungen über das eigenthümliche Verhalten isomerer Methyl-

[1]) Ann. Chem. **65**, 287.

[2]) Vergl. Wislicenus, Kurzes Lehrbuch d. organ. Chemie, S. 517.

[3]) Dies. Journ. [2] **22**, 267 ff., ferner **26**, 365 ff.

derivate der sogen. Oxybase (s. unten), sowie die über gemischte Kyanalkine, an deren Entstehung verschiedene Nitrile theilnehmen; dieselben, z. B. das Kyandiphenyläthin u. a., sind in voraufgehenden Abhandlungen[1]) beschrieben. Auch der Nachweis, dass nur primäre Alkylcyanide mit Natrium Kyanalkine zu erzeugen im Stande sind, unterstützte mittelbar die sich aufdrängende Vermuthung, dass Kyanäthin und ähnliche Körper zu dem Pyridin in naher Beziehung stehen.

So konnte von mir vor einiger Zeit der Gedanke ausgesprochen werden[2]), dass Kyanäthin als Abkömmling eines Diazins zu betrachten sei, also eines Pyridins, in welchem ein Methin durch 1 At. Stickstoff ersetzt ist. Zwei Formeln wurden für die Zusammensetzung des Kyanäthins als möglich aufgestellt, wonach dasselbe entweder von dem Piazin (Aldin) oder dem Miazin (Pyrimidin) abstammte.[3])

Bis zu diesem Punkte waren nur Wahrscheinlichkeitsgründe und Analogieschlüsse leitend gewesen. Die bestimmte Antwort auf die Frage, ob eine der beiden Auffassungen überhaupt richtig, und welche die zutreffende sei, ist auf dem Wege der Synthese ertheilt worden. — Danach sind die Kyanalkine als Amidomiazine zu betrachten.

Synthese der Oxybase des Kyanäthins[4]): Oxy-Methyldiäthylmiazin.

A. Pinner hat im Verlaufe seiner wichtigen Untersuchungen über Imidoäther und Amidine die bemerkenswerthe Condensation der letzteren mit Acetessigäther unter Bildung von „Oxypyrimidinen“ kennen gelehrt.[5]) War nun die eine von mir geäusserte Ansicht richtig, dass Kyanäthin ein Abkömmling des Miazins (oder Pyrimidins nach A. Pinner's Bezeichnung) sei, so konnte die Entstehung der sogen. Oxybase desselben, welche an Stelle des Amids (NH_2) Hydroxyl

[1]) Vergl. dies. Journ. **39**, 195, 247, 253.

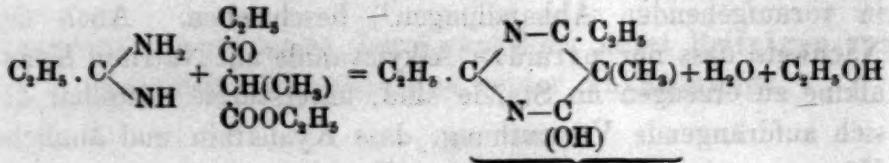
[2]) Chem. Zeitung 1888 Nr. 79.

[3]) Bezüglich der hier gebrauchten Nomenklatur sei anf O. Widman's Abhandlung (dies. Journ. [2] **38**, 189 ff.) verwiesen.

[4]) Vergl. d. Journ. **39**, 156.

[5]) Ber. **18**, 760, 2845.

enthält, aus Propionamidin und α-Propionylpropionsäureäther gemäss folgender Gleichung erwartet werden:



Oxy-Methyldiäthylmiazin.

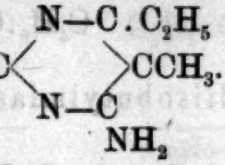
Der Versuch hat diese Vermuthung voll und ganz bestätigt. Gleiche Moleküle salzsauren Propionamidins und Propiopropionsäureäthers, von welchem mir durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Prof. Geuther eine kleine Menge zur Verfügung stand, wurden mit 1 Mol. Kali (in etwa 10 procent. wässriger Lösung) vermischt. Nach zweitägigem Stehen hatten sich lange, glänzende Nadeln abgeschieden; durch Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirten Filtrates, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol gewann man noch mehr von derselben Verbindung, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein erhalten wurde. Der Schmelzpunkt derselben: 155°, das Verhalten ihrer Lösung zu salpetersaurem Silber und die Ermittlung ihres Stickstoffgehalts (s. unten) liessen keinen Zweifel daran aufkommen, dass dieser Körper mit der aus Kyanäthin mittelst Salzsäure oder salpetriger Säure dargestellten „Oxybase" identisch war.

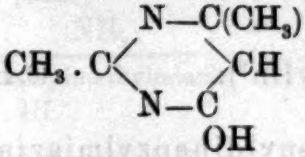
0,1372 Grm. der synthetisch dargestellten Verbindung lieferten 20,0 Ccm. N bei 17° und 758 Mm. Druck = 0,0232 Grm. N = 16,91 %; berechnet für $C_9H_{14}N_2O$ 16,86 %.

Zum Ueberfluss wurde die Löslichkeit der auf beiderlei Art gewonnenen Körper in Wasser bestimmt und übereinstimmend gefunden: 1 Thl. des aus Kyanäthin dargestellten (Schmelzpunkt 155,5°) brauchte zur Lösung 137—138 Thle. Wasser von 9°, 1 Thl. der aus Propionamidin erhaltenen Verbindung 140 Thle. Wasser von gleicher Temperatur (früher, i. J. 1880, war gefunden worden, dass 1 Thl. Oxybase 133 Thle. Wasser von 25° gebrauche).

Somit ist diese Verbindung als Oxy-Methyldiäthylmiazin zu betrachten, das Kyanäthin aber, welches an Stelle

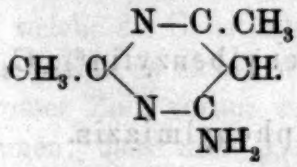
des Hydroxyls desselben Amid enthält, als Amido-Methyl-

diäthylmiazin: 

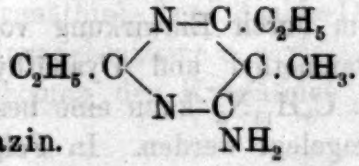
Ferner wurde der Nachweis geliefert, dass die aus dem einfachsten Kyanalkin, dem Kyanmethin, hervorgehende Oxybase[1]): $C_6H_8N_2O$ mit dem von A. Pinner aus Acetamidin und Acetessigäther dargestellten Oxydimethylmiazin („Dimethyloxypyrimidin")[2]):  identisch ist.

Die Schmelztemperatur der auf beiderlei Art bereiteten, aus Benzol krystallisirten Körper: 192°—193°, ihre Form, sowie ihr charakteristisches Verhalten zu schwach ammoniakalischer Silberlösung (Bildung der krystallinischen Verbindung: $C_6H_7AgN_2O$) genügten vollständig zum Nachweis ihrer Gleichheit.

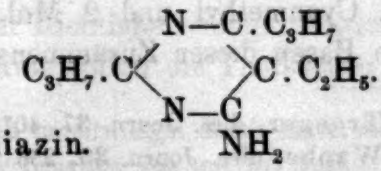
Aus den obigen Beobachtungen ergeben sich mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformeln und rationelle Bezeichnungen für die bisher bekannten Kyanalkine, deren Bildungsweise an den citirten Stellen nachgesehen werden kann:

Kyanmethin[3]): 

Amido-Dimethylmiazin.

Kyanäthin[4]): 

Amido-Methyldiäthylmiazin.

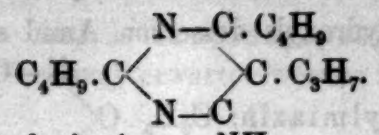
Kyanpropin[5]): 

Amido-Aethyldipropylmiazin.

---

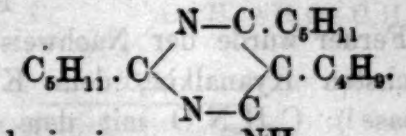
[1]) Dies. Journ. **27**, 155; Wollner, das. **29**, 131.
[2]) Ber. **18**, 2847. [3]) Dies. Journ. **27**, 152; Holtzwart, **39**, 244.
[4]) Das. **22**, 262; **38**, 584; **39**, 195. [5]) Das. **37**, 397.

Kyanbutin[1]):



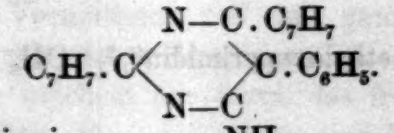
Amido-isopropyldiisobutylmiazin.

Kyanamylin[2]):



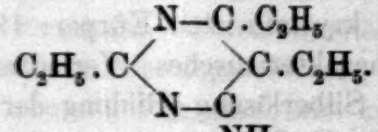
Amido-isobutyldiisoamylmiazin.

Kyanbenzylin[3]):



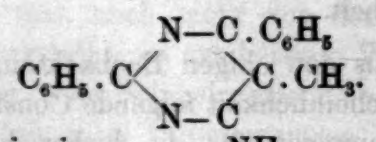
Amido-phenyldibenzylmiazin.

Kyandiäthylpropin[4]):



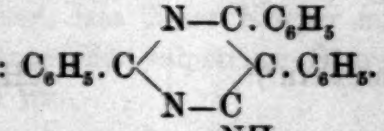
Amido-triäthylmiazin.

Kyandiphenyläthin[5]):



Amido-Methyldiphenylmiazin.

Kyandiphenylbenzylin[6]):

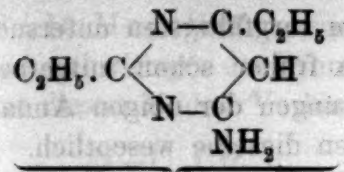


Amido-triphenylmiazin.

Dem durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Cyanmethyl und Cyanäthyl dargestellten Kyanmethäthin[7]): $C_8H_{13}N_3$ kann eine bestimmte Constitution vorläufig nicht beigelegt werden. In Folge des Zusammentretens von 1 Mol. Cyanmethyl und 2 Mol. Cyanäthyl können folgende isomere Basen dieser Zusammensetzung entstehen:

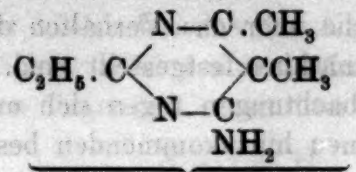
---

[1]) Troeger, dies. Journ. 37, 407.
[2]) Das. S. 409.
[3]) Wache, dies. Journ. 39, 256.
[4]) Das. S. 247.
[5]) Dies. Journ. 39, 195.
[6]) Wache, dies. Journ. 39, 253.
[7]) Riess u. v. Meyer, dies. Journ. 31, 112.



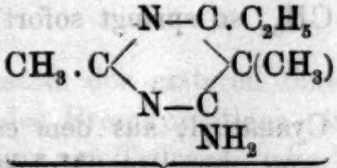
Amido-diäthylmiazin

I.



Amido-dimethyläthylmiazin

II.



Amido-methyläthylmethylmiazin.

III.

Die Entscheidung, welche von den drei Formeln dem Kyanmethäthin zugehört, wird sich durch Synthese der „Oxybase“ desselben erzielen lassen. Die der Verbindung II entsprechende Oxybase hat Hr. Prof. Pinner, wie er mir jetzt mittheilt, aus Propionamidin und Methylacetessigäther dargestellt; ihr Schmelzpunkt liegt 15° höher, als der des aus Kyanmethäthin dargestellten Oxykörpers. Die der Base III entsprechende Oxyverbindung soll aus Acetamidin und Propionylpropionsäureäther dargestellt und mit der aus Kyanmethäthin verglichen werden.[1]) Ich halte für wahrscheinlich, dass der Zusammensetzung des letzteren die Formel I entspricht.

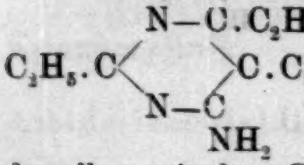
An ähnlichen Problemen, welche die Constitution isomerer Basen dieser Gattung betreffen, fehlt es nicht, wie denn Isomerien der Kyanalkine in grosser Zahl voraus zu sehen sind. Kann man doch z. B. annehmen, dass drei Amido-Methyldiäthylmiazine (davon eins Kyanäthin), drei Amido-Dimethylpropyl-, sechs Amido-Aethylpropyl-miazine u. s. w., sämmtlich Körper von der Zusammensetzung des Kyanäthins existiren können!

Zur weiteren Prüfung der Richtigkeit obiger Ansicht über die Constitution der Kyanalkine sollen die Thatsachen dienen,

[1]) Hr. Prof. Pinner hat sich bereitwilligst damit einverstanden erklärt, dass die von ihm entdeckte Reaction von mir zur Aufklärung derartiger Constitutionsfragen benutzt wird. Ich bin ihm um so mehr zu aufrichtigem Danke verpflichtet, als er seine Arbeiten auf diesem Gebiete noch keineswegs abgeschlossen hat.

welche über das Verhalten des am sorgfältigsten untersuchten Kyanäthins festgestellt sind. Die früher schon mitgetheilten Beobachtungen fügen sich ungezwungen der obigen Annahme, die neu hinzukommenden bestätigen dieselbe wesentlich.

Betrachtet man die rationelle Formel des Kyanäthins:



desselben mit dem Cyanäthyl, aus dem es hervorgeht, in die Augen. Das eine von den drei Molekülen des letzteren: $H_2.C.CH_3$ ($\dot{C}N$) hat seine zwei Methylen-Wasserstoffatome an den Stickstoff abgegeben, so dass der Complex: $C.CH_3$ ($\dot{C}NH_2$) erzeugt wird. Die dadurch frei gewordenen Affinitäten verbinden sich mit solchen der zwei anderen Moleküle Cyanäthyl, welche durch theilweise Vereinigung und durch Lockerung der Kohlenstickstoffbindung freie Affinitäten gewonnen haben. Ueber die nähere Ausgleichung der Valenzen innerhalb des Diazincomplexes wage ich keine bestimmte Ansicht zu äussern, wie denn auch eine solche aus den angewandten Formeln sich nicht ergiebt.

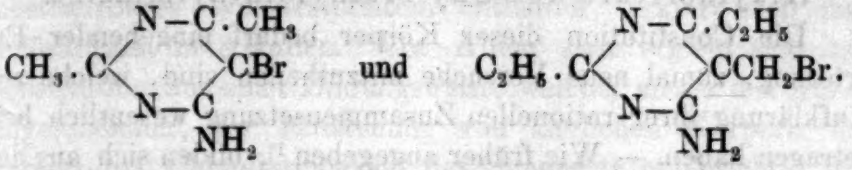
Die Annahme, dass die beiden Amid-Wasserstoffatome des Kyanäthins aus einem Molekül Cyanäthyl stammen, ist im besten Einklang mit der von mir ermittelten Thatsache, dass ausschliesslich primäre Nitrile (CH_2RCN) mit Natrium Kyanalkine liefern; denn nur die beiden α-Wasserstoffatome vermögen zum Stickstoff zu wandern.

Die Entstehung von Verbindungen aus Kyanäthin infolge des Ersatzes von Amid (NH_2) durch Hydroxyl, Chlor, Wasserstoff, Aethoxyl, Anilid etc. bedarf keiner Erläuterung. Die so erzeugten, früher mit Trivialnamen bezeichneten Körper können jetzt in gleich rationeller Weise benannt werden, wie Kyanäthin selbst: z. B. Chlor methyldiäthylmiazin statt Chlorkyanconiin etc.

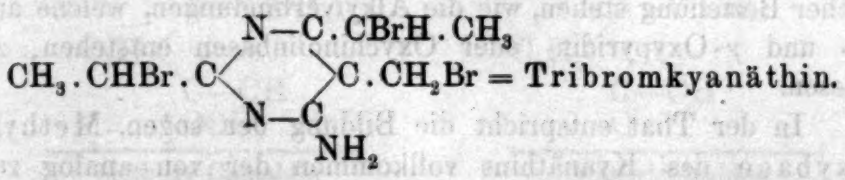
Durch Einwirkung von Brom[1]) auf die Kyanalkine bilden

[1]) Vergl. dies. Journ. **26**, 335; Riess, **30**, 145 ff. Bromkyanmethin, Keller, **31**, 366 ff.

sich leicht Monobromderivate, am leichtesten das des Kyanmethins, schwieriger das Bromkyanäthin. Höchst wahrscheinlich kommt diesen beiden Verbindungen folgende Constitution zu:



Dass das Bromatom der ersteren thatsächlich fester gebunden ist, als das des Bromkyanäthins, ist leicht verständlich. — Bei der Bildung von Tribrom- oder Trichlor-kyanäthin, welche durch Einwirkung der Halogene unter Ausschluss von Wasser erzeugt werden, findet, wie man annehmen kann, ausser dem Ersatz eines Methyl-Wasserstoffatoms der von je einem α-Wasserstoff in beiden Aethylradicalen statt:



Die Verschiedenheit, welche das Kyanmethin gegenüber dem homologen Kyanäthin darin zeigt, dass es nur 1 Atom Wasserstoff gegen Chlor austauscht[1]), findet wohl ihre Erklärung in der schwierigen Zugänglichkeit der beiden Methyle. Alle diese Halogenderivate der Kyanalkine enthalten noch das ursprüngliche Amid (NH_2), wie aus ihrer leichten Ueberführung in „Oxybasen“ mittelst salpetriger Säure hervorgeht.

Die Beobachtung, dass bei der Wechselwirkung von Kyanäthin und Brom in saurer Lösung in geringer Menge ein Körper entsteht, aus welchem durch Ammoniak das Amid der sym. Dimethylbernsteinsäure[2]) hervorgeht, ist wohl in folgender Weise zu erklären: Durch oxydirende Wirkung des Broms erfolgt eine Spaltung des Moleküls, wie denn reichlich Ammoniak und Propionsäure nachzuweisen sind. Wenn hierbei aus 2 Mol. nascirendem Cyanäthyl zwei Atome α-Wasserstoff durch Brom entzogen werden, so ist Gelegenheit zur Bildung eines Körpers gegeben, welcher zu jener Dimethylbernsteinsäure in

[1]) Vergl. Keller, dies. Journ. 31, 869.
[2]) Dies. Journ. 26, 358.

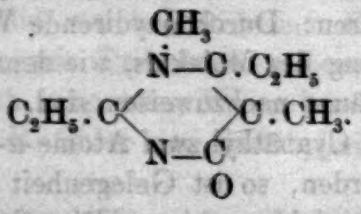
nächster Beziehung steht. Versuche, diese Entstehungsweise aufzuklären, sind im Gange.

Alkylderivate des Oxy-Methyldiäthylmiazins.

Die Constitution dieser Körper bedarf eingehender Erörterung, zumal neue Versuche mitzutheilen sind, welche zur Aufklärung ihrer rationellen Zusammensetzung wesentlich beigetragen haben. — Wie früher angegeben [1]), bilden sich aus der „Oxybase" des Kyanäthins, also dem Oxy-Methyldiäthylmiazin, durch Erhitzen mit Jodalkylen oder durch Einwirkung der letzteren auf die alkoholisch-alkalische Lösung der Base Alkylderivate, welche mit den Aethern derselben, in welchen Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkyl vertreten ist, isomer sind. — Die nähere Untersuchung jener Körper hat nun gelehrt, dass sie zu der Oxyverbindung, aus welcher sie hervorgehen, in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Alkylverbindungen, welche aus α- und γ-Oxypyridin- oder Oxychinolinbasen entstehen, zu diesen.

In der That entspricht die Bildung der sogen. Methyloxybase des Kyanäthins vollkommen der von analog zusammengesetzten Methylderivaten des α-Oxylepidins (Knorr) [2]) und des γ-Oxychinaldins (Conrad und Eckhardt.[3])

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf letztere Basen entstehen Körper, welche Methyl mit Stickstoff verbunden enthalten: Methyllepidon, Methylchinaldon, welche jener Methyloxybase ähnlich constituirt sind. Jedoch ist die Frage nach der Constitution dieser letzteren nicht eindeutig zu beantworten, weil man bislang nicht feststellen kann, mit welchem von beiden Stickstoffatomen das Methyl in Verbindung getreten ist. Ich halte für wahrscheinlich, dass die Constitution dieses Körpers durch folgende Formel auszudrücken ist:

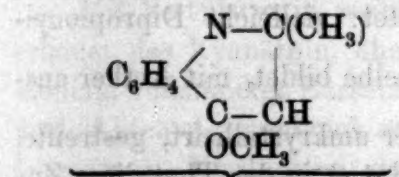


[1]) Dies. Journ. **26**, 348 ff. [2]) Ann. Chem. **236**, 104.

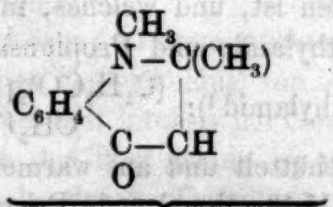
[3]) Ber. **22**, 76 auch **20**, 956. Am einfachsten liegen diese Verhältnisse beim γ-Oxypiridin und dessen Methylderivaten (Lieben u. Haitinger, Mon. Chem. 1885, S. 279).

Die rationelle Bezeichnung desselben wird nach O. Widman sein: Methaci-Methyldiäthylmiazin. — Daraus, dass diese und analog zusammengesetzte Verbindungen kein substituirbares Wasserstoffatom enthalten, erklärt sich ihre Unlöslichkeit in Alkalien. Vor Allem aber ergiebt sich ihre Constitution aus einer Bildungsweise, welche, ausser den früher aufgefundenen, der Entstehung von ähnlichen Körpern der Pyridin- und Chinolinreihe auf das Genaueste entspricht. Wie z. B. das γ-Methoxychinaldin sich durch starkes Erhitzen in Methylchinaldon umlagert, genau ebenso wird das Methoxy-Methyldiäthylmiazin in das oben besprochene Methaci-Methyldiäthylmiazin umgewandelt.

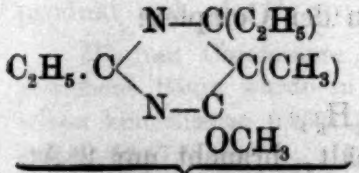
Die Analogie beider Arten von Körpern ergiebt sich aus ihren rationellen Formeln:



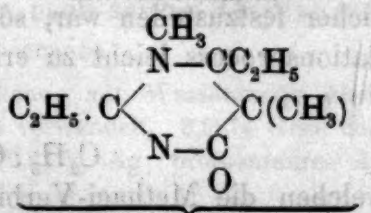
Methoxy-Chinaldin



Methylchinaldon
Methaci-chinaldin.



Methoxy-Methyldiäthylmiazin



Methaci-Methyldiäthylmiazin.

In der That genügt Erhitzen der letzteren Methoxy-Verbindung (Siedepunkt 225°) auf 260°—270°, um sie zum grösseren Theil in den isomeren Methaci-Körper umzuwandeln. Der nach dem Erkalten festgewordene Rohrinhalt wurde in kaltem Wasser gelöst; das Filtrat trübte sich auf Zusatz von Kalilauge milchig und schied bald einen Brei von Nadeln ab, welche sich als identisch mit der früher beschriebenen „Methyl-Oxybase“[1]) erwiesen; der Körper schmolz bei 76,5° und hatte den Siedepunkt 276°.

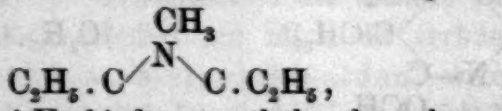
0,1632 Grm. desselben gaben 22,3 Ccm. N bei 15° und 747 Mm. Druck = 0,0257 Grm. = 15,7 % N; berechnet für $C_9H_{13}(CH_3)N_2O$: 15,55 % N.

[1]) Dies. Journ. 26, 348.

Dass diese Verbindung Methyl mit Stickstoff verbunden enthält, ergiebt sich klar aus ihrem Verhalten bei der Oxydation. Durch gelindes Erwärmen der verdünnten wässrigen Lösung mit Chamäleon erfolgt Reduction dieses unter Abscheidung von Braunstein; das alkalische Filtrat liefert, für sich destillirt, Methylamin, welches in sein Chloroplatinat übergeführt wurde.

0,2714 Grm. desselben hinterliessen, geglüht, 0,1128 Grm. Pt = 41,55 %; berechnet für $PtCl_4 \cdot \left(\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}NCl\right)_2$ 41,4 %.

Die nach dem Erhitzen angesäuerte Lösung lässt mit Wasserdämpfen Propionsäure übergehen. — Die ursprüngliche alkalische Flüssigkeit enthält in sehr kleinen, wechselnden Mengen ein Oxydationsprodukt, welches nur schwierig zu fassen ist, und welches, in alkalischer Lösung erhitzt, sich in Methylamin und Propionsäure spaltet: vielleicht Dipropionylmethylamid[1]): $\begin{matrix}(C_2H_5CO)_2\\CH_3\end{matrix}\Big\}N$. Dasselbe bildet, mit Aether ausgeschüttelt und aus warmem Wasser umkrystallisirt, gestreifte, bei 154° schmelzende Prismen. — Hat es in der That diese Zusammensetzung, welche wegen Mangels an Substanz noch nicht sicher festzustellen war, so ist seine Bildung bei obigem Oxydationsprocess leicht zu erklären; denn der Complex:



welchen die Methaci-Verbindung enthält, braucht nur 2 At. Sauerstoff aufzunehmen, um in jenes Amid überzugehen.

Erwähnt sei noch, dass die in Rede stehende Methaci-Verbindung ein Hydrat bildet, welches sich aus der concentrirten kalten wässrigen Lösung derselben in perlglänzenden, flachen Prismen abscheidet; es verliert leicht sein Krystallwasser, vollständig schon beim Stehen über Schwefelsäure:

0,3446 Grm. hatten im Exsiccator einen Gewichtsverlust von 0,0313 = 9,07 %.

0,2242 Grm. Hydrat lieferten 26,8 Ccm. N bei 7° und 745 Mm. Druck = 0,0319 Grm. N = 14,24 %.

Das Hydrat: $C_9H_{12}(CH_3)N_3O + H_2O$ enthält 9,1 % H_2O u. 14,15 % N

[1]) Die durch Analyse gefundenen Zahlen: 54,9 % C, 8,8 % H, 9,1 % N nähern sich am meisten der Zusammensetzung eines Hydrats von Dipropionylmethylamid.

Weiteres zur Kenntniss des Kyanäthins und seiner Abkömmlinge.

Im Anschluss an die obigen, wesentlich der Constitution der Kyanalkine geltenden Erörterungen mögen einige Versuche über das chemische Verhalten des Kyanäthins und über neue Abkömmlinge desselben mitgetheilt werden.

Reductionsversuche mit Kyanäthin. — Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von salzsaurem Kyanäthin und Zinkstaub gehen mit Wasserstoff reichliche Mengen Ammoniak fort, und mit unzersetztem Kyanäthin destillirt eine stark narkotisch riechende Base, welche wesentlich Methyldiäthylmiazin (Kyankoniin) ist; die Entstehung desselben, sowie des Ammoniaks, bedarf keiner Erläuterung.

Mit Natrium in weingeistiger Lösung zusammengebracht, erleidet das Kyanäthin, ebenfalls unter Entwickelung von Ammoniak, vollständige Zersetzung. Dabei tritt intensiv der Geruch nach Aldehyd-Ammoniak auf, und in der That gelang es, nach langsamem Verdunsten des Alkohols durch Destilliren des neutralisirten Rückstandes eine wässerige Lösung des betreffenden Aldehyds zu gewinnen, welcher nach seinem Oxydationsprodukt sich als Propionaldehyd erwies.

Die mit Chromsäure daraus erhaltene, mit Wasserdampf übergetriebene Säure wurde in ihr Silbersalz verwandelt. 0,3874 Grm. desselben hinterliessen 0,2321 Grm. Ag = 59,65 % Ag; propionsaures Ag enthält 59,67 %.

Ausser Ammoniak und Propionaldehyd entsteht ein Oel von widrig pyridinartigem Geruch, und in der alkoholisch-alkalischen Lösung ist propionsaures Natrium enthalten.

Natriumamalgam wirkt auf Kyanäthin in saurer Lösung ebenfalls unter Bildung von Ammoniak und Propionaldehyd ein; letzterer wurde mit Wasserdampf abdestillirt, mit Chromsäure zu Propionsäure oxydirt, deren Silbersalz dargestellt wurde (Ag-Gehalt 59,72 %). — Die ursprüngliche saure Lösung enthält einen basischen Körper, welcher ungeachtet vieler Bemühungen nicht völlig rein gewonnen werden konnte; er ist ein gelbliches, höchst widrig riechendes Oel, nicht ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck destillirbar. Seine Analysen

weisen darauf hin, dass auf 9 At. Kohlenstoff nur 1 At. Stickstoff vorhanden ist, sie führen aber auch auf einen constanten Gehalt an Sauerstoff. (Gefunden 74,0% C, 11,5% H, 10,0% N; eine Verbindung $(C_9H_{16}N)_2O$ enthält 74,0% C, 11,0% H und 9,6% N).

Die Entstehung von Ammoniak und Propionaldehyd durch Reduction des Kyanäthins erklärt sich leicht mit Hülfe obiger Ansicht über dessen Constitution. Das Amidradical desselben wird herausgenommen und vorübergehend durch Wasserstoff ersetzt, worauf eine theilweise Spaltung des Moleküls eintritt. Der Complex $\begin{matrix} C.CH_3 \\ CH \end{matrix}$ geht durch Aufnahme der Elemente eines Mol. Wasser in Propionaldehyd über; die andern Bruchstücke der Verbindung: 2 Mol. nascirenden Cyanäthyls werden zum Theil in Propionsäure, resp. Propionaldehyd und in Ammoniak umgewandelt:

$$C_2H_5.C\begin{matrix} N-C.C_2H_5 \\ N-C \end{matrix}\!\!>\!C.CH_3 + H_2 + H_2O = H_3N + CH_3.CH_2.COH + 2C_2H_5.CN.$$
$$NH_2$$

Phenylkyanäthin, Phenylamido-methyldiäthylmiazin:

$$C_2H_5.C\begin{matrix} N-C.C_2H_5 \\ N-C \end{matrix}\!\!>\!C.CH_3$$
$$NHC_6H_5.$$

Die früher gemachte Beobachtung[1]), dass es nur schwierig gelingt, aus dem Chlor-methyldiäthylmiazin (Chlorkyanconiin) durch Ersatz des Chlors mittelst Amid Kyanäthin zu gewinnen, regte die Frage an, ob eine solche Substitution durch Anilid leichter von Statten geht. Dies ist in der That der Fall.

Das Chlorid: $C_9H_{13}N_2Cl$ wurde mit Anilin und wenig Alkohol im Rohr einige Zeit auf etwa 220° erhitzt; das dickflüssige Produkt erstarrte allmählich zu einem Brei langer Nadeln, welche mit Aether gewaschen und dann in Wasser gelöst wurden. Durch Ammoniak fiel ein Oel, welches nach einigem

[1]) Dies. Journ. 22, 276.

Stehen fest wurde; nach dem Waschen mit Wasser, Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhielt man die Base in feinen Nädelchen von 99° Schmelzpunkt. Sie ist Phenylkyanäthin, welches sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löst.

0,156 Grm. gaben 23,5 Ccm. N bei 21° u. 762 Mm. Dr. = 0,0268 Grm. = 17,3 %; berechnet für $C_9H_{13}N_2NHC_6H_5$ 17,4 % N.

Das salzsaure Phenylkyanäthin (durchsichtige Prismen) giebt, selbst in verdünnter Lösung, mit Platinchlorid einen gelblichen, aus haarfeinen Nadeln bestehenden Niederschlag: $(C_9H_{13}N_2(NHC_6H_5).HCl)_2.PtCl_4$:

0,3239 Grm. hinterliessen 0,0701 Grm. Pt = 21,65 %; berechnet 21,81 % Pt.

Phtalylkyanäthin: $C_9H_{13}N_2N(CO)_2C_6H_4$.

Die früher mitgetheilten Versuche über Einwirkung der Halogenalkyle, resp. von Essigsäureanhydrid auf Kyanäthin hatten gelehrt, dass darin nur 1 At. Wasserstoff, und zwar des Amidradicals, durch Alkyl, resp. Acetyl ersetzt wird.[1]) Phtalsäureanhydrid dagegen bewirkt den Austritt der 2 Amidwasserstoffatome. — Gleiche Mol. des Anhydrids und Kyanäthins wurden bis zum beginnenden Schäumen der Schmelze erhitzt; aus letzterer zieht Aether das Phtalylkyanäthin aus, während eine andere Verbindung, vielleicht das Additionsprodukt: $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CONHC_9H_{13}N_2\end{matrix}$, also ein Abkömmling der Phtalaminsäure, von Aether nicht gelöst wird. — Phtalylkyanäthin, das Hauptprodukt, krystallisirt aus Aether in zarten, weissen Nadeln, schmilzt bei 127°—128°; erst durch mehrmaliges fractionirtes Krystallisiren gelingt es, dasselbe völlig rein zu erhalten. — Durch Erwärmen mit Natronlauge wird es leicht in seine Componenten zerlegt:

0,0987 Grm. gaben 0,251 Grm. CO_2 und 0,0522 Grm. H_2O = 69,35 % C u. 5,87 % H.

0,1815 Grm. lieferten 21,4 Ccm. N bei 13° und 759 Mm. Druck = 0,025258 Grm. N = 13,91 %.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3O_2$:	Gefunden:
C	69,15	69,35
H	5,76	5,87
N	14,23	13,91.

[1]) Vergl. dies. Journ. 26, 343; 30, 122.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxy-Methyl-diäthylmiazin.

Bei früherer Gelegenheit[1]) wurde nachgewiesen, dass durch Behandeln des Kyanäthins mit salpetriger Säure in Eisessiglösung glatte Umwandlung desselben in seine „Oxybase" erfolgt. Steigert sich nun während der Reaction die Temperatur der Flüssigkeit bis zum Siedepunkt der Essigsäure, so wird das zuerst gebildete Produkt zum Theil in andere Verbindungen umgewandelt, von denen das zuerst entstehende Isonitrosoderivat grösstentheils in einen stickstoff- und sauerstoffreicheren Körper übergeführt wird, dessen Darstellung zuerst beschrieben ist.

Verbindung: $C_9H_{12}N_4O_5$. — Die Entstehung dieser vollzieht sich am besten bei hoher Temperatur und Gegenwart überschüssiger salpetriger Säure. Folgendes Verfahren hat sich zur Darstellung zweckmässig erwiesen: In eine Lösung von 30 Grm. Kyanäthin in etwa 75 Grm. Eisessig wird salpetrige Säure in raschem Strome eingeleitet, so dass die Reaction sich unter starker Wärmeentwickelung vollzieht. Nach Sättigen der zuletzt abgekühlten Lösung mit salpetrigsaurem Gas treibt man dieses durch Erhitzen wieder aus, wobei schon ein erheblicher Theil der Oxybase verändert wird. Die nochmals mit dem Gase gesättigte Lösung erhitzt man wieder, so lange noch unter schwachem Sieden der Essigsäure rothe Dämpfe fortgehen. Die Lösung hat sich inzwischen röthlichgelb gefärbt und ist ein wenig zähflüssig geworden. Man muss dieselbe während des Erhitzens scharf im Auge behalten und sobald lebhafteres Sieden oder gar Stossen eintritt, vom Feuer entfernen und sofort die sich leicht zur Explosion steigernde Reaction durch Zugiessen von Eisessig mässigen.

Durch Einbringen der Flüssigkeit in viel heisses Wasser wird ein gelbes Oel abgeschieden, welches, einige Zeit mit dem Wasser gekocht, nach dem Abkühlen grösstentheils erstarrt; aus der Flüssigkeit haben sich Krystallblättchen abgeschieden. Das essigsaure Filtrat davon enthält ausser kleinen Mengen der ursprünglichen Oxybase wenig der w. u. beschriebenen Isonitroso-Verbindung $C_9H_{13}N_3O_2$.

---

[1]) Dies. Journ. **26**, 342.

Das Hauptprodukt wird abfiltrirt, ausgewaschen und sodann in sehr verdünnter Natronlauge unter gelindem Erwärmen gelöst; durch Eintröpfeln der Lösung in überschüssige schwache Salzsäure scheidet sich die Verbindung in weissen, amorphen Flocken ab, wird abgesaugt[1]), ausgewaschen und nach sorgfältigem Trocknen aus Benzol, worin sie in der Wärme reichlich, in der Kälte sehr wenig löslich ist, umkrystallisirt. Um dieselbe völlig rein zu gewinnen, empfiehlt es sich, sie noch einmal aus mässig verdünntem Weingeist umzukrystallisiren. Man gewinnt davon höchstens 60% des angewandten Kyanäthins.

Die Verbindung bildet, so dargestellt, schön glänzende Blättchen von 136° Schmelztemperatur; sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in kaltem Wasser kaum löslich (1 Thl. derselben bedarf 5320 Thl. Wasser von 24° zur Lösung); kochendes Wasser nimmt mehr davon auf. In verdünnten Alkalien löst sie sich auf und wird, falls nicht lange erwärmt worden ist, durch Säuren wieder abgeschieden. In wässrigem Ammoniak löst sie sich ohne Veränderung.

Die Analysen der bei 80° getrockneten Substanz führten zu der Zusammensetzung: $C_9H_{12}N_4O_5$.

1. 0,1751 Grm. gaben 0,272 Grm. CO_2 = 0,0742 C u. 0,0796 Grm. H_2O = 0,00884 Grm. H.

2. 0,2473 Grm. lieferten 0,383 Grm. CO_2 = 0,10446 Grm. C und 0,1107 Grm. H_2O = 0,0123 H.

3. 0,1482 Grm. lieferten 26,7 Ccm. N bei 13° und 767 Mm. Druck, entsprechend 0,08185 Grm. N.

4. 0,2148 Grm. gaben 40,2 Ccm. N bei 18,5° und 758 Mm. Druck = 0,04623 Grm. N.

5. 0,246 Grm. lieferten 45,9 Ccm. N bei 9° und 738 Mm. Druck = 0,05361 Grm. N.

	Berechnet:	Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	5.
C_9	42,2	42,4	42,25	—	—	—
H_{12}	4,7	5,05	4,98	—	—	—
N_4	21,9	—	—	21,52	21,5	21,8
O_5	31,2	—	—	—	—	—

Nach dieser Zusammensetzung könnte die Verbindung ein Dinitroderivat der „Oxybase“ sein, jedoch steht mit einer

[1]) Das Filtrat enthält ebenfalls die Verbindung: $C_9H_{13}N_3O_2$ in geringen Mengen.

solchen Auffassung ihr chemisches Verhalten ganz und gar nicht im Einklange. Dass dieselbe aber ein Abkömmling des Oxy-methyldiäthylmiazins ist, ergiebt sich aus ihrer Rückverwandlung in letzteres (s. unten). Auch lässt sie sich aus diesem durch Erhitzen seiner Eisessiglösung mit Salpetersäurehydrat erzeugen.

Eins von den vier Stickstoffatomen dieser Verbindung wird schon durch Einwirkung schwacher Reductionsmittel in alkalischer Lösung eliminirt, und zwar in Form von salpetriger Säure, welche zum Theil zu Ammoniak reducirt wird. Als Produkt erhält man eine Verbindung[1]) von der Zusammensetzung: $C_9H_{13}N_3O_2$, aller Wahrscheinlichkeit nach

das Isonitrosoderivat des Oxy-methyldiäthylmiazins:

$$C_9H_{11}(NOH)''N_2OH.$$

Der Hauptvorgang bei der Bildung dieses Körpers durch Reduction des oben beschriebenen lässt sich so deuten, dass der Complex $(O.NO_2)$ austritt, 1 At. Wasserstoff aber dafür eingeführt wird:

$$C_9H_{10}\begin{matrix}(NOH)\\(ONO_2)\end{matrix}N_2OH + 4H = C_9H_{11}(NOH)''N_2OH + H_2O + NOOH.$$

Man trägt am besten Natriumamalgam in die verdünnte alkalische Lösung des Nitrosats — so möge die Verbindung $C_9H_{12}N_4O_5$ kurz genannt werden — ein, bis eine stärkere Entwicklung von Wasserstoff das Ende der Reaction anzeigt. Durch Neutralisiren der Flüssigkeit mit Salzsäure scheidet sich das Reductionsprodukt flockig aus. Auch durch Digeriren der alkalischen Nitrosatlösung mit Eisenoxydulhydrat entsteht die gleiche Verbindung; das sich bildende Eisenoxydhydrat muss jedoch mit verdünnter Natronlauge ausgekocht werden, weil viel von jener in demselben zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus dünnem Weingeist erhält man das Produkt in Haufwerken schöner, glänzender, weicher Nadeln, welche bei 205° schmelzen; es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslich (1 Thl. bedarf 2490 Thle. Wasser von 17°). Seine

[1]) Derselbe Körper bildet sich, wenn schon in geringen Mengen, durch Erwärmen der alkalischen Lösung von $C_9H_{12}N_4O_5$, neben salpeter- und salpetrigsaurem Salz, sowie andern noch nicht isolirten Produkten.

Zusammensetzung: $C_9H_{13}N_3O_2$ ergiebt sich aus den folgenden Analysen:

1. 0,2274 Grm. gaben 0,140 Grm. H_2O = 0,01555 H = 6,85 % und 0,4602 Grm. CO_2 = 0,1255 Grm. C = 55,28 %.

2. 0,1784 Grm. lieferten 33,2 Ccm. N bei 17° und 757 Mm. Druck = 0,03838 Grm. N = 21,56 %.

Formel:		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
C_9	108	55,35	55,28	—
H_{13}	13	6,66	6,85	—
N_3	42	21,54	—	21,56
O_2	32	—	—	—
	195			

Dieselbe Verbindung bildet sich auch durch Behandeln der alkoholischen, mit wenig Ammoniak versetzten Lösung des Nitrosats mit Schwefelwasserstoff. Unter noch nicht festgestellten Bedingungen entsteht dabei ein schwefelhaltiger Körper.

Die Verbindung $C_9H_{13}N_3O_2$ verhält sich wie eine schwache Säure. Sie bildet ein in Wasser fast unlösliches Kupfersalz, welches durch Vermischen ihrer sehr verdünnten erhitzten Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd als blassgrüner, amorpher Niederschlag gefällt wird; mittelst desselben kann man geringe Mengen jener Verbindung nachweisen. Ihr Silbersalz, ein weisser Niederschlag, welchen man durch Vermischen ihrer alkoholischen Lösung mit schwach ammoniakalischer Silbersolution und vorsichtiges Neutralisiren erhält, hat die Zusammensetzung: $C_9H_{12}AgN_3O_2$; 1 At. Wasserstoff ist also durch Silber vertreten:

0,2785 Grm. der bei 105° getrockneten Silberverbindung hinterliessen 0,0991 Grm. Ag = 35,60 %.

0,1594 Grm. lieferten, geglüht, 0,057 Grm. Ag = 35,75 %.

0,2204 Grm. gaben 26,6 Ccm. N (bei 18° und 762 Mm. Druck) = 0,030803 Grm. N = 14,0 %.

Berechnet für $C_9H_{12}AgN_3O_2$: $\begin{matrix} Ag = 35,76 \\ N = 13,91 \end{matrix}$.

Die Beziehung dieses Körpers zu dem Oxy-methyldiäthylmiazin erhellt daraus, dass derselbe sich in letzteres durch Reduction mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure umwandeln lässt, gemäss folgender Gleichung:

$$C_9H_{11}(NOH)N_2(OH) + 8HJ = J_6 + H_4NJ + C_9H_{13}N_2OH.HJ.$$

Nach mehrstündigem Erhitzen beider im Rohr auf 170° wurde die mit Wasser vermischte Lösung durch Destillation mit Dampf möglichst vom reichlich abgeschiedenen Jod befreit, dann concentrirt; sie enthält viel Jodammonium und giebt mit Natronlauge neutralisirt einen krystallinischen Niederschlag, welcher aus schwachem Weingeist in weichen Nadeln von 155° Schmelzpunkt erhalten wird. Dies Produkt ist Oxy-methyl-diäthylmiazin: $C_9H_{13}N_2OH$.

0,1594 Grm. lieferten 23,6 Cem. N (bei 17° u. 756 Mm. Druck) = 0,02714 Grm. N = 17,0%; berechn. 16,86%. Zum Ueberfluss wurde das Silbersalz der Substanz dargestellt; 0,1485 Grm. desselben hinterliessen 0,0581 Grm. Ag = 39,1%; berechn. für $C_9H_{13}AgN_2O$: 39,5%.

Die oben beschriebene Isonitrosoverbindung lässt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure ($N_2O_3 + NO_2$) in das obige Nitrosat umwandeln; man erhitzt die mit dem Gas gesättigte Eisessiglösung jener längere Zeit, giesst in Wasser und krystallisirt die abgeschiedene Masse aus Weingeist um; die so gewonnenen Blättchen haben alle Eigenschaften des Nitrosats: $C_9H_{12}N_4O_5$ (136° Schmelzpunkt).

Dass die Verbindung: $C_9H_{11}(NOH)N_2OH$ (s. oben) als Oximidoderivat des Oxy-methyldiäthylmiazins aufzufassen ist, dafür sprechen folgende Thatsachen: Einmal ist ihre Entstehung aus letzterem mittelst salpetriger Säure leicht erklärlich, sowie die umgekehrte Umwandlung mit Hülfe von Jodwasserstoff, wobei der Complex (NOH) durch 2 At. H ersetzt wird. Sodann lässt sich, wie gleich zu erörtern ist, dieses Radical Oximid durch den Complex $N_2HC_6H_5$ ersetzen, so dass ein Phenylhydrazon des Oxy-methyldiäthylmiazins erzeugt wird.

Diese Verbindung: $C_9H_{11}(N_2HC_6H_5)''N_2OH$ wird zweckmässig durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf die mit etwas Salzsäure vermischte alkoholische Lösung des obigen Nitrosats dargestellt. Schon auf dem Wasserbade beginnt die Reaction, wird jedoch erheblich beschleunigt durch Erhitzen im Rohr auf 150°; beim Oeffnen des letztern entweicht Kohlensäure, Chloräthyl nebst Aethylnitrit. Die abgeschiedene Krystallmasse löst man in viel heissem Alkohol, aus welchem sich beim Erkalten das schwer lösliche Phenylhydrazon in gelben

dünnen Prismen ausscheidet; es zeichnet sich durch Beständigkeit aus, schmilzt oberhalb 275°, wird aussergewöhnlich schwer verbrannt, was bei Ausführung der Analysen unliebsam auffiel.

0,2241 Grm. gaben 0,55 Grm. CO_2 und 0,1386 Grm. H_2O = 66,9% C und 6,86% H.

0,1113 Grm. lieferten 20,5 Ccm. N bei 19° und 749 Mm. Druck = 0,023206 Grm. = 20,85% N.

	Berechnet für $C_9H_{11}(N_2HC_6H_5)N_2OH$:	Gefunden:
C	66,66	66,9
H	6,66	6,86
N	20,74	20,85

Wie schon erwähnt, entsteht derselbe Körper durch Erhitzen der Isonitrosoverbindung: $C_9H_{13}N_3O_2$ mit salzsaurem Phenylhydrazin unter den oben angegebenen Bedingungen.

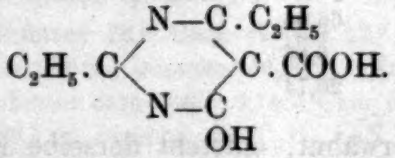
0,1137 Grm. des auf diese Weise gewonnenen Phenylhydrazons gaben 19,5 Ccm. N bei 6° und 758 Mm. Druck = 0,02369 Grm. = 20,83%; berechnet 20,74% N.

Wahrscheinlich wird bei der erstbeschriebenen Reaction das Nitrosat zuerst durch das überschüssige Phenylhydrazin zu der Isonitrosoverbindung reducirt, diese sodann in das Phenylhydrazon umgewandelt. — Auch das dem Phenylhydrazin ähnlich wirkende Hydroxylamin führt eine analoge Reduction des Nitrosats herbei; erhitzt man nämlich die alkoholische Lösung des letzteren mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr auf 130°, so ist alles Nitrosat in die Verbindung: $C_9H_{11}(NOH)''N_2(OH)$ umgewandelt, welche in den charakteristischen Nadelbüscheln (Schmelzpunkt 205°) erhalten wurde.

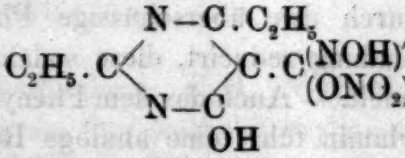
Das Verhalten des Nitrosats: $C_9H_{12}N_4O_5$ zu concentrirter Salzsäure wurde endlich untersucht, in der Hoffnung, auf diesem Wege einigen Aufschluss über seine Constitution zu gewinnen. Durch Erhitzen beider im Rohr auf 160° wird das Nitrosat völlig zersetzt; in reichlicher Menge entstehen Kohlensäure und Ammoniak. Der dunkel gefärbte Rohrinhalt wurde eingedampft, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Die entstandene Fällung löste sich z. Thl. in wässrigem Ammoniak; durch Eindunsten dieser mit Thierkohle möglichst entfärbten ammoniakalischen Flüssigkeit schieden sich Krystalle ab, welche in hübschen Prismen erhalten wurden; sie schmolzen

bei etwa 244° unter Zersetzung. Eine Analyse derselben, sowie des daraus leicht zu gewinnenden Silbersalzes stimmt am besten auf die Zusammensetzung: $C_9H_{12}N_2O_3$. (Gefunden C = 54,7%; H = 6,7%; berechnet 55,1% und 6,15%. Die Silberverbindung: $C_9H_{10}Ag_2N_2O_3$ enthält 52,68%; gefunden 52,65%).

Diese Zusammensetzung hat nun eine Carbonsäure, welche an Stelle des Methyls im Oxy-methyldiäthylmiazin Carboxyl enthält:



Diese Verbindung durch vorsichtige Oxydation des Oxymethyldiäthylmiazins zu gewinnen, ist mir bis jetzt auf keine Weise gelungen. Falls das fragliche Produkt der Zersetzung von Nitrosat durch Salzsäure diese Carbonsäure ist, so kann man für das letztere mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Zusammensetzung[1]) annehmen:



Durch Erhitzen dieses Nitrosats mit Salzsäure geht der Complex $C\overset{(NOH)''}{\underset{ONO_2}{}}$ in Carboxyl über:

$$-C\overset{(NOH)}{\underset{ONO_2}{}} + 2H_2O = -COOH + H_2NOH + HONO_2.$$

Die dabei entstehende Salpetersäure zersetzt bei der hohen Temperatur sowohl das Hydroxylamin als einen Theil der organischen Verbindung (Bildung von Ammoniak und Kohlensäure).

Die oben mitgetheilten, schon vor mehreren Jahren abgeschlossenen Versuche über das Nitrosat und seine Zersetzungsprodukte verdienen jedenfalls wieder aufgenommen zu werden,

[1]) Die Aehnlichkeit derselben mit der von O. Wallach's Amylennitrosat (Ann. Chem. 248, 161 ff.): $C_5H_9(NOH)(ONO_2)$ ist augenscheinlich; jedoch sind in letzterem die Atomcomplexe (NOH) und (ONO_2) mit zwei verschiedenen Atomen Kohlenstoff verbunden.

nachdem die Constitution der Verbindung, von welcher sich die obigen Körper ableiten, aufgeklärt worden ist.

In gleicher Weise bedürfen die verschiedenen Bildungsweisen des Kyanäthins mancher Aufklärung, wenn sie auch nach Erkenntniss von dessen Constitution in wesentlich hellerem Lichte erscheinen, als zuvor. Nicht zu bezweifeln ist, dass bei denselben das Natriumcyanäthyl eine fundamentale Rolle spielt. — Ich hoffe, durch fortgesetzte Versuche auch diese theoretisch wichtige Frage bestimmter, als bisher, beantworten zu können.

Die Entstehungsweise der dimolecularen Cyanide, also der Imidnitrile, kann nach den darüber ausgeführten Untersuchungen (s. Abhandlung I—IV) als genügend aufgeklärt gelten.

Leipzig, März 1889.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XVIII. Beiträge zur Kenntniss des festen Acetonchloroforms und seiner Abkömmlinge;

von

C. Willgerodt und **F. Dürr.**

Die Arbeiten, die wir in Gemeinschaft über das Acetonchloroform ausgeführt haben, sind von uns bis jetzt nur zum Theil publicirt[1]) worden; aus diesem Grunde beeilen wir uns, nunmehr die erzielten Resultate im Zusammenhange zur Kenntniss zu bringen.

I. Einwirkung von Phosphorhalogenverbindungen auf Acetonchloroform.

1. Phosphorpentachlorid liefert, wie wir bereits an dem angegebenen Orte berichtet haben, den flüssigen bei 156° siedenden Acetonchloroformäther,

$$C(CH_3)_2(CCl_3).O.C(CH_3)_2(CCl_3),$$

[1]) Ber. 1887, S. 539 u. 2446.

sowie das feste bei 167° schmelzende und gleichzeitig siedende tertiäre Chlorisobuttersäuretrichlorid, eine Verbindung, die in Chlorisobuttersäure vom Schmelzpunkt 79° übergeht, wenn sie mit Wasser in geschlossener Röhre auf 180° erhitzt wird. — Mit Acetonchloroform liefert das Tetrachlorid unter Druck und einer Hitze von 200° eine Flüssigkeit, deren physikalische Eigenschaften mit denen des Acetonchloroformäthers vollkommen harmoniren. — Weitere Studien über das tertiäre Chlorisobuttersäuretrichlorid habe ich mit Herrn Schiff angestellt; derselbe ist auch mit der Charakterisirung derjenigen Säure beschäftigt, die aus dem Acetonchloroform hervorgeht, wenn man dasselbe mit conc. Schwefelsäure behandelt.

2. Phosphorpentabromid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bromwasserstoffentwicklung auf das Acetonchloroform ein. Lässt man berechnete Mengen der beiden Substanzen nach molekularem Verhältniss auf einander reagiren, indem man sie innig mischt, so entsteht unter Wärmeentwicklung nach Verlauf mehrerer Tage fast ausschliesslich tertiäres Bromisobuttersäuretrichlorid, ein Körper, der sich sehr leicht durch Umkrystallisiren aus Aether und darauf folgende Sublimation reinigen lässt. — Das tertiäre Bromisobuttersäuretrichlorid ist eine feste, farblose Verbindung, deren Schmelzpunkt nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, da dieselbe vor dem Schmelzen, schon bei einer Temperatur von 160°, in den kälteren Theil der Schmelzpunktröhre sublimirt. Der Siedepunkt der Substanz liegt zwischen 185°—190°; hinsichtlich der Löslichkeit verhält sie sich ganz analog wie das entsprechende Chlorid. — Eine Halogenbestimmung des Bromides lieferte das folgende befriedigende Resultat:

0,105 Grm. Substanz lieferten 0,234 Grm. Ag_4Cl_3Br, entsprechend 0,081 Grm. Chlor-Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br + Cl = 77,54 %	77,61 %.

3. Phosphortrijodid mit Acetonchloroform vereinigt, lieferte weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen tertiäres Jodisobuttersäuretrichlorid. Das Phosphortrijodid zersetzte sich, ohne wesentlich auf die organische Ver-

bindung einzuwirken. Ein Versuch, das tertiäre Jodid durch Anwendung von amorphem Phosphor und Jod in Gegenwart des Acetonchloroforms zu erzielen, misslang: der gechlorte Alkohol wurde unter diesen Verhältnissen zu Trimethylmethan reducirt.

II. Darstellung von Säureestern des Acetonchlorofoms.

1. Acetyloxyisobuttersäuretrichlorid,

$$H_3CCO.O.C(CH_3)_2(CCl_3),$$

ist eine farblose, wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit, von angenehm erfrischendem Geruche. Dieser Ester ist so beständig, dass er mit Wasser und verdünnter Sodalösung geschüttelt werden darf, wodurch seine Reinigung bedeutend erleichtert wird.

Der Essigsäureacetonchloroformester lässt sich durch Anwendung der folgenden Methoden erzeugen:

1. Man versetze Acetonchloroform mit einer berechneten Menge von Acetylchlorid, so dass ein Molekül des ersteren auf ein Molekül des letzteren einzuwirken vermag, und erwärme das Gemisch der Körper am Rückflusskühler auf einem Dampfbade. Die gegenseitige Einwirkung der Substanzen offenbart sich durch eine starke Salzsäureentwicklung. Bei der fractionirten Destillation des Reactiongemisches wurde eine Fraction vom Siedepunkte 185°—193° für sich aufgefangen und wiederholt fractionirt. Auf diesem Wege wurden von 30 Grm. Acetonchloroform 20 Grm. des reinen Esters gewonnen, dessen Siedepunkt bei 191° (uncorr.) liegt. — Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Esterausbeute, durch Anwendung eines Ueberschusses von Acetylchlorid bei der Darstellung, vergrössert werden kann.

2. Man koche Acetonchloroform mit Essigsäureanhydrid. — Eisessig dagegen führt selbst nach tagelangem Kochen nicht zu dem gewünschten Resultate.

Die Existenz gedachten Essigesters beweisen die folgenden Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	32,8 %	32,64 %
H	4,1 „	4,8 „
Cl	48,52 „	48,40 „
O	14,58 „	14,88 „

2. Benzoyloxyisobuttersäuretrichlorid, $C_6H_5.CO.O.C(CH_3)_2(CCl_3)$.

Der Benzoësäureacetonchloroformester entsteht, sobald man Benzoylchlorid auf Acetonchloroform in molekularem Verhältniss zur Einwirkung bringt. Beim Erhitzen der vermischten Substanzen tritt starke Salzsäureentwicklung auf. — Die durch Fractioniren erhaltene Flüssigkeit vom Siedepunkte 270°—290° wurde in Aether gelöst und mit einer wässerigen Sodalösung geschüttelt; nach dem Entwässern der ätherischen Lösung wurde der Aether verjagt, und das zurückbleibende gelbe Oel für sich destillirt. Die Hauptmenge des Esters ging dabei von 275°—280° über, dieselbe schied aber beim Stehen in der Vorlage bald Krystalle von Benzoësäure aus, von denen abgesaugt wurde. Das so gewonnene und weiter wiederholt gereinigte Oel zeigt schliesslich den Siedepunkt 282° und ist gelb gefärbt.

Eine Chlorbestimmung, ausgeführt mit benzoësäurefreier Substanz, ergab 37,6 % Chlor; für die Formel $C_{11}H_{11}O_2Cl_3$ berechnen sich 37,8 % des Elementes.

III. Reduction des Acetonchloroforms.

1. Reductionsversuche mit Natriumamalgam. — Lässt man Natriumamalgam auf Acetonchloroform in einer wässerig ätherischen Lösung einwirken, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffentwicklung unter Ausscheidung von Chlornatrium auf. Filtrirt man von Zeit zu Zeit von dem weissen Kochsalzpulver ab und unterstützt man schliesslich die Reaction durch Erwärmen, so kann man dieselbe als beendigt betrachten, wenn die ätherische Lösung beim Verbrennen auf einem Kupferdrahtnetz nur noch eine minimale Chlorkupferflammenreaction zeigt. Destillirt man hierauf den vom überschüssigen Natriumamalgam abgegossenen Aether ab, so wird schon durch die Aetherdämpfe ein geringer Theil des gebildeten Trimethylcarbinols mit fortgerissen. Eine von 70°—85° übergehende Fraction wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt; dabei erstarrten einige bei 82° übergehende Tropfen zu einer weissen, krystallinischen Masse, die bei 20° wieder schmolzen. Diese Eigenschaften, sowie der Geruch lassen darauf schliessen, dass tertiärer Butylalkohol

vorlag. — Die geringen Mengen des entstandenen Alkohols führten zu einer genaueren Erforschung der bei den beschriebenen Arbeiten erhaltenen Rückstände. Diese weissen Massen wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersäuert. Durch Ausschütteln mit Aether wurde freigewordene α-Oxyisobuttersäure aus der wässerigen Lösung ausgezogen; dieselbe zeigte den Schmelzpunkt 79°. — Durch diesen Versuch ist somit bewiesen, dass das Acetonchloroform, aufgenommen in ätherisch wässeriger Lösung, nur zum kleinsten Theile reducirt wird; der grösseste Theil desselben wird durch das sich bildende Natriumhydroxyd in oxyisobuttersaures Natrium übergeführt.

2. Reduction mit Zink und Salzsäure. Um eine Verseifung des Oxyisobuttersäuretrichlorides zu vermeiden, schritten wir zu einer Reduction desselben in saurer Lösung. — 20 Grm. Acetonchloroform wurden zu diesem Zwecke in einem Kolben mit granulirtem Zink und conc. Salzsäure behandelt. Durch den Zusatz einer geringen Aethermenge wurde ein Theil des Acetonchloroforms in die wässerig salzsaure Lösung eingeführt und dem Reductionsmittel zugänglich gemacht. Nach mehrtägiger Reaction, gefördert durch Erwärmen der Massen am Rückflusskühler auf einem Wasserbade, sowie durch zeitige Zuführung von neuer Säure und frischem Zink, wurde der Process unterbrochen; die ätherische Lösung wurde von der wässerigen des Zinkchlorides getrennt, und die erstere der fractionirten Destillation unterworfen. Die Fraction, welche von 82°—85° siedete, war gering; diese zum Erstarren gebrachten Massen zeigten den Schmelzpunkt 25°; es konnte auch hier kein Zweifel aufkommen, dass in der That Trimethylcarbinol vorlag. Die geringen Mengen desselben, die in dem Aether enthalten waren, deuten indessen darauf hin, dass der grösseste Theil davon in wässeriger Lösung verblieben ist, und dass man zur Gewinnung desselben zur Ausfällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff schreiten muss. — Eine bessere Ausbeute an Trimethylcarbinol wurde dadurch erzielt, dass das Acetonchloroform mit Zink und Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt wurde. — Sollte es noch gelingen, die Reduction des Acetonchloroforms zu tertiärem Butylalkohol zu vervollkommnen, so könnte man eine solche Methode zur Darstellung des werthvollen Alkohols aus dem Grunde empfehlen, weil

das Acetonchloroform verhältnissmässig billig und leicht erhalten werden kann.

3. Reduction mit Zink und Eisessig. Wenn man Acetonchloroform mehrere Tage lang mit granulirtem Zink und Eisessig am Rückflusskühler kocht, so tritt ebensowohl Reduction als auch Veresterung ein. Der Kolbeninhalt wird dickflüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse. Durch fractionirte Destillation lässt sich der entstandene Essigsäurepseudobutylester von dem grössten Theile der Essigsäure befreien; die letzten Spuren derselben wurden durch Waschen des Esters mit schwacher Sodalösung entfernt. Der Siedepunkt der von uns gewonnenen Flüssigkeit liegt zwischen 94°—96°; dieselbe ist, wie die nachfolgende Verbrennung zeigt, identisch mit dem schon bekannten Pseudobutylacetat, das von 93°—95° siedet.

Bei der Verbrennung lieferten 0,172 Grm. Substanz 0,394 Grm. CO_2 und 0,171 Grm. H_2O; es wurden somit:

	Gefunden:	Berechnet auf $(CH_3)_3C.O_2C.CH_3$:
C	62,35 %	62,07 %
H	11,04 „	10,34 „

4. Reduction mit Jodwasserstoffsäure. Unter dem Einflusse von Jodwasserstoffsäure wird das Acetonchloroform zu einem Kohlenwasserstoffe reducirt. Nach der bekannten Wirkung der Jodwasserstoffsäure ist das Resultat leicht verständlich: die Hydroxylgruppe des vorliegenden Alkohols wird durch Jod ersetzt und weiter wird die Halogenverbindung total reducirt, indem sämmtliche Halogenatome ausgeschieden und durch Wasserstoff substituirt werden. — Versetzt man bei einem Reductionsversuche 5 Grm. Acetonchloroform mit Jodwasserstoffsäure, Jod und amorphem Phosphor und erhitzt das Gemisch in einem Rohr auf 160°, so vermag man beim Oeffnen der Röhre ungefähr 2 Liter eines mit russender Flamme brennenden Gases aufzufangen, das wir für Isobutan halten.

IV. Versuche über die Substitution der Chloratome des Acetonchloroforms durch Alkyle der Paraffinreihe.

Alle Versuche, die von uns unternommen wurden, um Paraffinalkyle nach bekannten Methoden für die Chloratome in das Acetonchloroform einzuführen, sind gescheitert.

1. Behandelt man Acetonchloroform, gelöst in wasserfreiem Aether, mit Jodmethyl und fein zerschnittenem Natrium, so tritt alsbald Reaction ein, es scheidet sich Halogennatrium ab, die Natriumstücke bläuen sich zunächst und bräunen sich später, schliesslich setzen sich Schmieren am Boden des Kolbens ab, welche das Natrium überziehen und die Reaction sistiren. — Bei der Verarbeitung des festen Kolbeninhaltes wurde Oxyisobuttersäure vom Schmelzpunkt 79° isolirt. Ein methylirter Pseudobutylalkohol konnte aber weder aus den festen Rückständen noch aus der ätherischen Lösung gewonnen werden. — Annähernd dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man Acetonchloroform für sich mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt. — Bei der grössesten Vorsicht scheint man also nicht im Stande zu sein, diejenigen Feuchtigkeitsmengen fernhalten zu können, welche genügen, um das Acetonchloroform im Verein mit dem Natrium umzusetzen.

2. Durch Einwirkung von Zinkäthyl in einer Kohlensäureatmosphäre auf das Acetonchloroform trat gänzliche Verschmierung der Substanzen ein. Sehr wahrscheinlich tritt auch hier die Hydroxylgruppe des Alkohols mit in Reaction, und es scheint demnach überhaupt eine Alkylirung des Acetonchloroforms im gedachten Sinne nicht möglich zu sein.

Freiburg i. B., März 1889.

XIX. Jodirung phenolartiger Körper in ammoniakalischer Lösung;

von

C. Willgerodt und **A. Kornblum.**

Um die Brauchbarkeit der Jodirungsmethode, welche der eine von uns aufgefunden und bereits näher beleuchtet hat[1]), zu erproben, haben wir nach derselben eine Reihe von Phenolen jodirt und die erhaltenen Produkte zum Theil weiter verarbeitet.

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 446.

I. Darstellung, Eigenschaften, Constitution und Derivate des Monojodthymols.

Zur Darstellung von Monojodthymol wurden 5 Grm. Thymol in 6 Ccm. Ammoniak + 2 Ccm. Alkohol gelöst und darauf mit 8,5 Grm. Jodpulver versetzt, indem dasselbe in kleinen Portionen in die Thymollösung eingetragen wurde. Schon nach dem Zusatz von 5 Grm. Jod erfolgt die Abscheidung eines dunklen Oeles, die durch Wasserzusatz oder Verdunsten des Alkohols noch vermehrt wird. Dieses dunkle Oel ist rohes, unreines Monojodthymol; um dasselbe zu reinigen, wurde es von der wässrig-alkoholischen Flüssigkeit getrennt und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Bei dieser Operation wurde die bemerkenswerthe Thatsache constatirt, dass sich bei der Jodirung in der Kälte ein reineres Produkt bildet als bei der in der Wärme. Destillirt man das in der Kälte erzeugte Oel mit Wasserdämpfen, so erstarrt das übergehende Produkt, sobald es in den Kühler gelangt. Die durch Erwärmung resultirende Masse liefert mit Wasserdämpfen zuerst in grosser Menge ein bernsteingelbes Oel, das bei längerem Stehen am Licht, in Folge von Jodausscheidung, dunkelroth gefärbt wird, und erst später geht derselbe feste Körper über, der bei der Jodirung in der Kälte gewonnen wird. Was die Ausbeute von Monojodthymol anbetrifft, so ist darüber zu sagen, dass bei vorsichtiger Arbeit aus 100 Grm. Thymol 60 Grm. reinen Monojodthymols erhalten werden können; die Durchschnittsausbeute betrug indessen nur 45% von der angewandten Menge des Thymols. Versuche, ausgeführt, um höhere Jodirungsprodukte zu gewinnen, sind erfolglos gewesen.

Das reine Monojodthymol ist ein fester, in glänzend weissen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzp. 69°. In kaltem Wasser ist dasselbe unlöslich, wenig löslich in warmem Wasser, dagegen leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, sowie auch in Kali- und Natronlauge. Zur Reinigung und Krystallisation dieser Substanz verwende man Ligroïn und Eisessig. Die ausgeführten Analysen vom reinen Jodthymol sind die folgenden:

	Gefunden:	Berechnet:
C	43,33 %	43,48 %
H	4,81 „	4,71 „
J	45.93 „	46,01 „

Die Analysen des nicht erstarrenden Oeles lieferten die folgenden Zahlen:

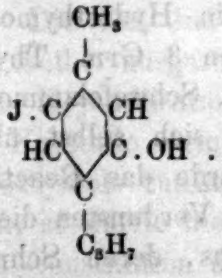
	Gefunden:	Berechnet auf Monojodid:
C	44,44 %	43,48 %
H	5,63 „	4,71 „
J	45,11 „	46,01 „

Aus diesen Daten, sowie auch aus der später zu erwähnenden Umsetzung des Oeles geht hervor, dass es der Hauptsache nach gewöhnliches, festes Monojodthymol ist, welches durch Anhängung geringer Mengen Thymols verflüssigt wird.

Bei der Jodbestimmung des bei den erwähnten Destillationen mit Wasserdämpfen restirenden Harzes wurden nur 30,88 % Jod gefunden.

Um die Constitution des Mouojodthymols festzustellen, sind viele Versuche ausgeführt worden; ich lasse zunächst diejenigen hier folgen, die Licht über die Stellung des Jodes in der Verbindung verbreiten, alle übrigen sollen nur kurz angedeutet werden.

Mit Braunstein und Schwefelsäure und weiter auch mit Eisenchlorid in Gegenwart von Wasser vermag man das Jodthymol mit Leichtigkeit in Thymochinon überzuführen, und es dürfte damit wohl der Beweis geliefert sein, dass dem Jodthymol die folgende Structurformel zukommt:



1. Wird Monojodthymol mit dem doppelten Gewichte engl. Schwefelsäure versetzt, so wird das Jod unter Bildung einer Sulfosäure aus der Verbindung eliminirt. Die Thymolsulfosäure ist leicht und klar in Wasser löslich und liefert, mit Braunstein in der schwefelsauren Lösung oxydirt, das

Thymochinon. Die Ausbeuten an letzterem waren, wenn nach dieser Methode gearbeitet wurde, stets quantitativ. — Bei der Ausführung der Oxydation wählten wir grosse Retorten und leiteten von vornherein Wasserdämpfe in die wässerig-saure Lösung. So oxydirt, verläuft der Process ruhig und regelmässig; mit den übergehenden Wasserdämpfen wird ein bernsteingelbes Oel mitgeführt, das schon im Kühler erstarrt. Die so erhaltenen festen Massen repräsentiren das Thymochinon; dasselbe wird durch ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol so rein gewonnen, dass es alle Eigenschaften der in Frage stehenden Verbindung zeigt.

2. Auch durch Eisenchlorid wird das Jodthymol in Thymochinon übergeführt. Versetzt man z. B. Monojodthymol mit der vierfachen Menge käuflichen Eisenchlorides und erwärmt dasselbe am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so beginnt die Jodausscheidung bereits bei einer Temperatur von 35°. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich das Jod in den Rückflusskühler und lässt sich somit auch hier leicht vom Thymochinon trennen, das durch Destillation mit Wasserdämpfen weiter gereinigt wurde. Die Ausbeuten an Thymochinon waren jedoch in diesem Falle geringer, als bei der Behandlung des Jodthymols mit Braunstein und Schwefelsäure.

Zum Beweis dafür, dass in dem durch Oxydation von Jodthymol erhaltenen Produkte wirklich Thymochinon vorliegt, wurde dasselbe nach der von Willgerodt und Müller[1]) vielfach angewandten, sehr brauchbaren und einfachen Reductionsmethode reducirt: es wurde mit Hülfe gelben Schwefelammoniums in Hydrothymochinon übergeführt. Zu diesem Behufe wurden 3 Grm. Thymochinon mit 20 Ccm. Alkohol und 50 Ccm. Schwefelammonium versetzt und nach geringer Erwärmung sich selbst überlassen. Nach sechsstündigem Stehen wurde das Reactionsgemisch mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels schieden sich Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 134° lag; nach der Sublimation derselben stieg der Schmelzpunkt auf 139°: die reducirte Verbindung war Hydrothymochinon.

---

[1]) Müller's Inauguraldissertation „Ueber die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Chinone u. Ketone". Freiburg i. B. 1887.

Bei der Oxydation des oben gedachten flüssigen Jodirungsproduktes des Thymols mit Braunstein und Schwefelsäure wird ebenfalls Thymochinon erhalten, und es ist somit nicht daran zu zweifeln, dass jenes bei der Jodirung entstehende, nicht fest werdende Oel Monojodthymol ist, das durch geringe Mengen Thymol verunreinigt wird.

Von denjenigen Versuchen, die kein brauchbares Resultat in Bezug auf die Stellung des Jodes im Jodthymol lieferten, seien die folgenden noch angeführt:

1. Behandelt man Jodthymol mit Phosphorsäureanhydrid, so wird das Jod schon in der Kälte frei gemacht; es war somit nicht daran zu denken, Jodthymol in Jodkresol zu verwandeln, um dieses weiter verarbeiten zu können.

2. Jodthymol wird weder von kochenden noch von auf 160°—300° unter Druck erhitzten wässerigen Laugen umgesetzt; auch beim Schmelzen des Jodides mit angefeuchtetem Kaliumhydroxyd konnte bei einer Temperatur von 130° keine Bildung von Hydrothymochinonkalium wahrgenommen werden. Bei der Steigerung der Temperatur auf 150° fand bereits Verharzung der Substanz statt.

3. Auch mit feuchtem Silberoxyd war das Jod nicht aus der Verbindung zu entfernen und durch Hydroxyl zu ersetzen.

Von den Derivaten des Monojodthymols sei 1) das Mononitrothymol erwähnt. Wird das Monojodthymol in kalter rauchender Salpetersäure aufgelöst und die rothe Flüssigkeit sich selbst überlassen, so tritt in Bälde eine heftige Reaction ein, bei der das Jod ausgeschieden und zum grössesten Theile verflüchtigt wird. Die von Jod fast befreite salpetersaure Lösung wurde mit Aether ausgezogen, und das erhaltene Produkt der fractionirten Krystallisation unterworfen. Dabei wurden grosse, schöne Krystalle erzielt, deren Schmelzpunkt mit dem des Mononitrothymols zusammenfällt; da dieselben auch Stickstoff enthalten, so dürfte hier wohl das Mononitrothymol vorliegen, dessen Constitution der Formel:

$$C_6H_2(\underset{1}{CH_3})(\underset{4}{C_3H_7})(\underset{6}{NO_2})(\underset{3}{OH})$$

entspricht.

2. Aethyläther des Jodthymols. Dieser Aether lässt sich sehr leicht darstellen, wenn man die Kaliumverbindung des

Jodthymols mit Jodäthyl kocht; er ist fest, krystallisirt in weissen, opaken, rhombenförmigen Tafeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol etwas, in Aether, Chloroform, Eisessig und Ligroïn dagegen leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°.

Jodbestimmung: Berechnet 41,77% J, gefunden 41,63%.

3. Der Essigsäureäther des Jodthymols wird erhalten, wenn man die trockene Kaliumverbindung des letzteren mit reinem Aether versetzt und darauf die berechnete Menge Acetylchlorid zur Einwirkung bringt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Acetat als gelbliches Oel zurück; nach langem Stehen einer Eisessiglösung krystallisirt dasselbe in dünnen, glänzend weissen Nadeln, die bei 71° schmelzen. Der Ester ist löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Jodbestimmung: Berechnet 39,94% J, gefunden 39,86%.

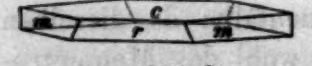
4. Der Benzoyläther ist erhältlich, wenn man Kaliumjodthymolat in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und aufkocht. Mit Wasser wurde der Ester als gelbliches Oel gefällt, welches erst nach langem Stehen erstarrt; während dieser Zeit muss es vor dem Lichte geschützt werden, da durch dasselbe Jod aus der Verbindung abgeschieden wird. Der Benzoyläther krystallisirt aus Eisessig in grossen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 95° liegt. — Herr Dr. Stuhlmann hatte die Güte, die Messung dieser Krystalle zu übernehmen. Die Resultate seiner Arbeit sind die folgenden:

Krystallsystem: Monosymmetrisch:

$a : b : c = 0{,}4805 : 1 : 2{,}4699.$

$\beta = 131° 57'.$

Beobachtete Formen: (s. Fig.)



$c = (001)\,0P$; $o = (11\bar{1}) + P$; $m = (120)\,\infty P2$.

Bis 4 Mm. lange, weisse Krystalle, die Prismen waren meist gerundet.

		Gemessen:	Berechnet:
m : m = (120)	$(1\bar{2}0)$	70° 42′	70° 6′
m : c = (120)	(001)	*57° 3′	—
m : o = (120)	$(11\bar{1})$	*110° 31′	—
c : o = (001)	$(11\bar{1})$	*47° 52′	—
o : o = $(11\bar{1})$	$(1\bar{1}\bar{1})$	85° 2′	85° 10′

Die Auslöschung auf m (120) und m ($1\bar{2}0$) ist parallel und senkrecht zur Prismenkante.

Jodbestimmung: Berechnet 33,42 % J, gefunden 33,36 %.

5. Der Pikryläther des Jodthymols schmilzt bei 155°, er löst sich in Aether, Eisessig, Chloroform, Ligroïn und siedendem Alkohol; beim Krystallisiren aus Eisessig wird er in Form büschelförmiger Rosetten erhalten, die einen gelblichen Schimmer besitzen. Dargestellt wird diese Verbindung durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Jodthymolkalium in alkoholischer Lösung.

Jodbestimmung: Berechnet 26,08 % J, gefunden 25,98 %.

II. Jodirung des Orthokresols. Derivate von Dijodorthokresol.

Jodirt man Orthokresol in einer wässerig-alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit dem für die Monojodverbindung berechneten Jod, so wird vorzüglich Dijodorthokresol gebildet. — Die Jodirung muss in der Kälte vorgenommen werden. Das nach beendigter Reaction sich ausscheidende dunkelgrüne Oel ist rohes, unreines Dijodkresol; dasselbe kann durch Destillation mit Wasserdämpfen, Lösen und Krystallisiren leicht gereinigt werden. Auch hier bleibt bei der Destillation, wie bei allen Jodkresolen etc., ein dunkelbraunes Harz im Kolben zurück, dessen Zunahme sich steigert, wenn in der Wärme jodirt wird.

Dijodorthokresol krystallisirt in Nadeln, die bei 69,5° schmelzen und die sich in allen organischen Lösungsmitteln lösen.

Beim Analysiren des Dijodorthokresols wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet:	Gefunden:
C	23,33 %	23,17 %
H	1,67 „	1,79 „
J	70,55 „	70,36 „

Von Derivaten dieser Dijodverbindung haben wir nur zwei dargestellt:

1. Acetyläther des Dijodorthokresols; derselbe schmilzt bei 56° und krystallisirt aus Eisessig in grossen

Tafeln, die von allen organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Die Bildung dieser Verbindung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_2J_2(OK)CH_3 + Cl(COCH_3) = C_6H_2J_2(CH_3)O_2C.CH_3 + KCl.$$

Jodbestimmung: Gefunden 63 % J, berechnet 63,18 %.

2. Pikryläther des Dijodorthokresols. Pikrylchlorid in ätherischer Lösung setzt sich leicht mit Dijodorthokresolkalium um. Beim Verschwinden des Lösungsmittels wird zunächst ein gelbliches Oel erhalten, welches später erstarrt. — Aus Eisessig krystallisirt der Pikryläther in hellgelben Büscheln. Der Schmelzpunkt liegt bei 204°. In allen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung löslich.

Jodbestimmung: Gefunden 44,29 % J, berechnet 44,48 %.

Die Constitution des Dijodorthokresols haben wir noch nicht festgestellt; wir behalten uns die weitere Bearbeitung desselben vor.

3. Jodirung des Parakresols. 5 Grm. Parakresol wurden zum Zweck der Jodirung in 8 Ccm. Ammoniak und 2 Ccm. Alkohol gelöst und alsdann mit dem für die Monojodverbindung berechneten Jodpulver nach und nach versetzt. Das eingetragene Jod verschwindet rasch und es tritt in Folge der Reaction starke Wärmeentwicklung auf. Nach Zusatz von 6,5 Grm. Jod erfolgt auch hier die Abscheidung eines Oeles, das nach kurzer Zeit vollständig erstarrt. Bei der Reinigung durch Destillation mit Wasserdämpfen geht zuerst ein hellgelbes Oel über, das sich am Licht durch Jodausscheidung roth färbt, darauf folgt ein schon im Kühler theilweis erstarrender Körper. — Gut ist es, das Reactionsgemisch vor dieser Operation anzusäuern.

Das gereinigte Oel repräsentirte das Monojodparakresol, die feste Verbindung vom Schmelzpunkt 61,5° dagegen Dijodparakresol, wie das durch die folgenden quantitativen Analysen bewiesen wird.

Monojodparakresol.

	Berechnet:	Gefunden:
C	35,9 %	35,74 %
H	2,99 „	3,05 „
J	54,27 „	54,2 „

Dijodparakresol.

	Berechnet:	Gefunden:
C	23,33 %	22,92 %
H	1,667 „	1,85 „
J	70,55 „	70,44 „

Da beide Verbindungen bereits durch Schall und Dralle[1]) bekannt geworden sind, so verweisen wir auf deren Arbeiten.

Der Dijodparakresol-äthyläther ist fest, weiss und schmilzt bei 77°; derselbe löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

4. Jodirung des Metakresols. Trägt man in eine Lösung von 5 Grm. Metakresol in 6 Ccm. conc. wässerigem Ammoniak und 2 Ccm. Alkohol 8 Grm. Jodpulver ein, so erfolgt die Abscheidung eines dunkelgrünen Oeles, welches nach kurzer Zeit theilweise erstarrt. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen geht auch hier zuerst ein hellgelbes Oel in grosser Menge über, welches sich bei längerem Stehen am Licht durch Jodausscheidung röthet; erst später setzt sich im Kühler ein weisser, fester Körper ab. Vor dieser Destillation ist das Reactionsgemenge anzusäuern, weil sonst das flüssige Uebergangsprodukt durch Ammoniak gelöst wird. Die Ausbeuten an dem festen Produkt sind günstiger, wenn die Jodirung in der Kälte vorgenommen wird. — In dem gereinigten Oel liegt ein Monojodmetakresol vor, wie aus den folgenden Procentzahlen zu ersehen ist.

	Berechnet:	Gefunden:
C	35,9 %	35,77 %
H	2,99 „	2,86 „
J	54,27 „	54,09 „

Die feste Verbindung liefert bei der Analyse Zahlen, die auf Dijodmetakresol stimmen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	23,33 %	23,91 %
H	1,67 „	1,99 „
J	70,55 „	70,41 „

[1]) Ber. 17, 2533.

Dijodmetakresol ist löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; aus Eisessig krystallisirt es in langen Nadeln, die bei 76° schmelzen.

Die Feststellung der Constitution dieser Körper möchte sich der eine von uns vorbehalten.

5. Jodirungsversuche mit mehratomigen Phenolen: Hydrochinon und Pyrogallol. Versuche, Hydrochinon und Pyrogallol in wässrig alkoholischen Ammoniaklösungen zu jodiren, sind fehlgeschlagen. Bei der Destillation der festen, durch Wasser abgeschiedenen Massen mit Wasserdampf gehen die angewandten Jodmengen über, und die verunreinigten mehratomigen Phenole bleiben zurück.

Am Schlusse unserer Arbeit angelangt, heben wir hervor, dass die von uns angewandte Jodirungsmethode für einatomige Phenole mit Vortheil angewandt wird, da die Ausbeuten an Jodphenolen besonders dann recht befriedigend sind, wenn die Jodirungen in der Kälte vorgenommen werden; bei der Reaction in der Wärme dagegen tritt starke Verharzung ein.

Freiburg i. B., März 1889.

XX. Zur Kenntniss des Diphenyltrichloräthans und seiner Homologen;

von

Karl Elbs und **Hans Förster.**

(Erste Mittheilung.)

Vor einigen Jahren hatte sich der eine von uns grössere Mengen des schon längst bekannten Diphenyltrichloräthans[1]) und β-Dinaphtyltrichloräthans[2]) dargestellt in der Voraussicht, von diesen Trichloriden aus leicht zur Diphenyl- und β-Di-

[1]) Baeyer, Ber. 5, 1098.

[2]) Grabowski, Ber. 11, 298.

naphtylessigsäure zu gelangen; allein alle unter den verschiedensten Bedingungen veranstalteten Versuche, die Reaction

$$(C_6H_5)_2CH-CCl_3 + 2H_2O = (C_6H_5)_2CH-COOH + 3HCl$$

zu verwirklichen, blieben erfolglos. Einige hierbei gemachte Beobachtungen gaben Veranlassung, später die Untersuchung in anderer Richtung wieder aufzunehmen; als interessantestes Ergebniss erscheint die Thatsache, dass das so leicht zugängliche Diphenyltrichloräthan und seine Homologen ein bequemes Material bilden zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen der Stilbengruppe.

In alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak (am besten unter Zusatz kleiner Mengen eines Kupfersalzes) reducirt, liefern nämlich die Trichloräthane als Hauptprodukt Stilbene nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CH-CCl_3 + 2H_2 = C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 + 3HCl.$$

Es ist auffallend, wie leicht bei einer Temperatur, die 80° nicht übersteigt, die Derivate des asymmetrischen Diphenyläthans in solche des symmetrischen übergehen. Der bei der Reduction des Diphenyltrichloräthans neben einem flüssigen Antheile erhaltene feste Kohlenwasserstoff schmilzt bei 121° — genau wie Stilben — liefert ein Bromadditionsprodukt vom Schmelzpunkt 237° — wie Stilbenbromid. Eine Elementaranalyse ergab:

C = 92,7 %; H = 7,7 %.

Für Stilben $C_{14}H_{12}$ berechnen sich:

C = 92,3 %; H = 7,6 %.

Das Resultat einer Dampfdichtebestimmung war:

		Molekulargewicht:	
$D_{(Luft=1)}$ = 6,4	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}$:
$D_{(H=1)}$ = 92,5	185	180

Hiernach ist der Kohlenwasserstoff unzweifelhaft Stilben.

Wendet man das gleiche Reductionsverfahren an auf Ditolyltrichloräthan[1]), so erhält man das schon früher aus Ditolyltrichloräthan durch Destillation mit Zinkstaub erhaltene

[1]) O. Fischer, Ber. 7, 1191.

p-Dimethylstilben vom Schmelzpunkt 177°[1]; dessen Bromadditionsprodukt schmilzt, wie angegeben, bei 207°—208°.

Um Aufschluss zu erhalten, in welchem Umfange das Verfahren zur Gewinnung homologer Stilbene brauchbar sei, wurde zunächst aus Chloral und m-Xylol, resp. p-Xylol das noch nicht bekannte m-Dixylyltrichloräthan, bezw. p-Dixylyltrichloräthan dargestellt.

m-Dixylyltrichloräthan krystallisirt in weissen Körnern, deren Schmelzpunkt bei 106° liegt.

Durch eine Verbrennung der Substanz wurden gefunden:

C = 63,0 %; H = 5,7 %.

Berechnet für $C_{18}H_{19}Cl_3$:

C = 63,2 %; H = 5,6 %.

m-Dixylyldichloräthylen, erhalten durch Kochen von m-Dixylyltrichloräthan mit alkoholischem Kali, krystallisirt in weissen Körnern und schmilzt bei 101°. — p-Dixylyltrichloräthan krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 87° schmelzen; das in weissen Nadeln krystallisirende p-Dixylyldichloräthylen hat den Schmelzp. 95°.

Das Reductionsprodukt des m-Dixylyltrichloräthans erwies sich, wie erwartet, als m-Tetramethylstilben

$$(CH_3)_{(1)}(CH_3)_{(3)}C_6H_3 - CH_{(4)} = CH_{(4)} - C_6H_3(CH_3)_{(3)}(CH_3)_{(1)}$$

vom Schmelzp. 106°, welches zuerst von Hepp[2]) durch Destillation von m-Dixylylchloräthan (also bei hoher Temperatur) dargestellt wurde.

Für das Diphenyl- und Ditolyltrichloräthan war schon früher nachgewiesen[3]), dass aus ihnen bei der Destillation mit Zinkstaub Stilbene entstehen; bei der hohen, der Glühhitze nahe kommenden Temperatur fällt diese Reaction nicht auf, wohl aber, dass in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade diese molekulare Umlagerung asymmetrischer in symmetrische Derivate vor sich geht. Vorerst fehlt uns noch der Einblick in den Verlauf der Reaction; es gelang uns bisher nur der Nachweis, dass die Trichloräthane zuerst unter der Einwirkung von Ammoniak und Zinkstaub in Dichloräthylene übergehen

[1]) Goldschmiedt u. Hepp, Ber. 6, 1504.
[2]) Hepp, Ber. 7, 1416.
[3]) Goldschmiedt, Ber. 6, 990; Goldschmidt u. Hepp, Ber. 6, 1504.

und dann erst der Reduction unterliegen. Stets bilden sich neben den festen Stilbenen flüssige Kohlenwasserstoffe, deren Reinigung dadurch sehr erschwert wird, dass sie weder durch wiederholte fractionirte Destillation, noch durch Ausfrieren ganz von ungelöstem Stilben sich befreien lassen. Die Untersuchung des bei der Reduction von Diphenyltrichloräthan erhaltenen flüssigen Nebenproduktes führte zu folgendem Ergebniss:

Dampfdichtebestimmung:

		Molekulargewicht:	
$D_{(Luft = 1)} = 6{,}0$	Gefunden:	Ber. f. Diphenyläthan $C_{14}H_{14}$:	
$D_{(H = 1)} = 87{,}0$	174	182.	

Elementaranalyse:

Gefunden:

C = 92,7 %; H = 7,7 %.

Berechnet für Diphenyläthan, $C_{14}H_{14}$:

C = 92,3 %; H = 7,6 %.

Berechnet für Diphenyläthylen, $C_{14}H_2$:

C = 93,3 %; H = 6,6 %.

Hiernach darf man den Kohlenwasserstoff wohl als Diphenyläthan ansprechen und zwar, da er auch bei strenger Winterkälte nicht erstarrte, als asymmetrisches Diphenyläthan, das normale Reductionsprodukt des Diphenyltrichloräthans, wie es aus diesem Körper durch monatelange Einwirkung von Natriumamalgam schon erhalten worden ist.[1])

XXI. Zur Kenntniss des γ-Bromchinolins;

von

Ad. Claus und H. Decker.

Beim Nitriren des γ-Bromchinolins entstehen zwei Mononitroderivate: Man trägt am besten unter Abkühlung in ein Gemisch von 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Schwefelsäurehydrat einen Theil γ-Bromchinolin langsam ein. Es entsteht eine vollkommen klare Lösung, aus der man

[1]) Goldschmiedt, Ber. 6, 1501.

durch Fällen mit Wasser das Nitroprodukt in guter Ausbeute als einen gelben Niederschlag erhält, der zunächst in der Regel den Schmelzp. 110°—111° zeigt; durch systematisches Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich der Schmelzpunkt bis auf 132°—133°[1]) erhöhen, allein ein vollkommen reines Produkt lässt sich auf diese Weise nicht erhalten; die beiden Isomeren so, dass man von beiden die volle Ausbeute rein erhält, zu trennen, ist überhaupt schwer auszuführen.

Am schnellsten erhält man von Beiden reine Präparate, wenn man entweder beim Destilliren des Gemisches mit Wasserdampf das zuerst und leicht übergehende für sich auffängt, oder indem man die saure Lösung mit nur etwa dem gleichen bis doppelten Volum Wasser fällt. Die in beiden Fällen erhaltene Substanz hat entweder direct oder nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 136°—137° und repräsentirt im reinen Zustand das eine Nitro-γ-Bromchinolin.

Das zweite Nitroprodukt ist mit Wasserdämpfen merklich schwerer flüchtig und fällt aus der sauren Lösung erst auf Zusatz von mehr Wasser heraus; man erhält es jedoch auf keine der beiden beschriebenen Arten leicht frei von der Isomeren, befreit es aber von dieser sehr bequem und vollständig durch Behandeln mit Jodmethyl. Während die bei 136°—137° schmelzende Base damit das weiter unten beschriebene, prachtvoll krystallisirende Jodmethylat bildet, vereinigt sich die zweite Nitroverbindung nicht mit Jodmethyl. Zieht man also das einen rothen Kuchen darstellende Jodmethyl-Reactionsprodukt mit Aether oder Benzol aus, so erhält man das von diesen Lösungsmitteln aufgenommene, zweite Nitro-γ-Bromchinolin durch Umkrystallisiren aus Alkohol, event. unter Behandeln mit Thierkohle, leicht vollkommen rein. Da nach den früheren Angaben von Claus und Kramer, die wir übrigens durch besondere Versuche nochmals bestätigt haben, von den vier, im Benzolkern nitrirten Nitrochinolinen nur das o-Nitrochinolin — selbst beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 180° — nicht im Stande ist, ein Jodmethylat zu bilden, so wird man wohl nicht irre

[1]) Ein solches Präparat ist jedenfalls das von La Coste (Ber. 15, 1919) erwähnte, welches er mit dem aus p-Bromchinolin erhaltenen Nitroderivat für identisch hielt.

gehen, wenn man auch in diesem Nitroprodukt des γ-Bromchinolins, welches nicht mit Jodalkylen reagirt, der Nitrogruppe die Orthostellung zuschreibt. Ohne auf eine weitere Begründung dieser Annahme hier vor der Hand einzugehen, uns die experimentelle Beweisführung vielmehr vorbehaltend, bezeichnen wir die Verbindung als:

o-Nitro-γ-Bromchinolin. Schmilzt bei 124° (uncorr.); entsteht beim Nitriren in wesentlich untergeordneter Menge, darum haben wir auch noch von eingehenderer Untersuchung absehen müssen. — Die Verbindung zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Aether-Alkohol bildet sie glänzende, farblose Nadeln oder Säulen von mehreren Centimetern Länge. Messungen liessen sie als rhombische Prismen erkennen:

$$a : b : c = 0{,}7279 : 1 : 0{,}1432.$$

Wie Jodmethyl kein Additionsprodukt bildet, so sind auch die einfachen Salze dieses Nitrobromchinolins sehr unbeständig.

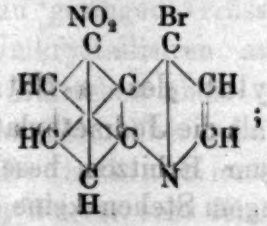
Das Platindoppelsalz, welches durch Fällen einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid in Form von kleinen, blassgelben Kryställchen erhalten wird, kann nur mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, da es mit Wasser ebenso, wie mit Alkohol dissociirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $(C_9H_5 . NO_2 . Br . N . HCl)_2 . PtCl_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	23,28	24,18 %
H	1,34	1,53 „
Pt	21,28	21,34 „

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Das zweite, beim Nitriren des γ-Bromchinolins und zwar, wie schon erwähnt, in vorwiegender Menge entstehende Produkt ist — und dafür ist weiter unten der directe Nachweis geliefert:

Das Ana-Nitro-γ-Bromchinolin der Structur:



Es bildet in reinem Zustande vollkommen farblose, dünne, weiche und biegsame, aber glanzlose Nädelchen, die, aus Alkohol langsam krystallisirt, sich moosartig aggregiren. Sein Schmelzp. liegt zwischen 136°—137°. Bei 320°—330° geht es unter geringer Zersetzung über. In heissem Alkohol ist es sehr leicht, in kaltem schwer, in Benzol, Chloroform, Aether leicht löslich. In siedendem Wasser ist es schwer löslich, und fällt in Form von Wolken, die aus äusserst dünnen, langen Nadeln bestehen, aus. In concentrirten Säuren ist es leicht löslich (auch in Eisessig): Wasser fällt es aus diesen Lösungen vollständig aus. Es besitzt einen charakteristischen, angenehm-aromatischen Geruch, der aber erst beim Erwärmen hervortritt. In die Haut eingerieben erregt es Jucken.

Zinnchlorür und Salzsäure färben es roth. Platinchlorid liefert einen gelben Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen Niederschlag vom Schmelzp. 185°.

Rauchende Schwefelsäure greift es auch bei 100° nicht an, sie ist deshalb ein gutes Reinigungsmittel für Nitrobromchinolin. Alkoholische Natronlauge färbt es erst bei längerem Kochen hellgelb.

Versetzt man eine stark salzsaure Lösung von Nitrobromchinolin in der Wärme mit Platinchlorid, so krystallisirt beim Erkalten das Platindoppelsalz in schönen goldgelben verwachsenen Prismen aus. Es ist in salzsäurehaltigem Wasser beim Erwärmen schwer löslich. Mit reinem Wasser dissociirt es. Auch Alkohol entzieht ihm das Platinchlorid.

Ein Präparat, mit Salzsäure gewaschen und bei 120° von letzterer und Feuchtigkeit befreit, wobei es nicht verwitterte, wurde geglüht:

0,2321 Grm. gaben 0,0488 Grm. Pt.

Gefunden:	Ber. f. $(C_9H_5 . NO_2 . Br . NHCl)_2PtCl_4$:
Pt 21,02	21,23 %.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt es sich bei ca. 280°—300° und entwickelt allmählich Nitrobromchinolindämpfe, ohne zu schmelzen.

Das Jodmethylat des a-Nitro-γ-Bromchinolins bildet sich schwerer, als die Jodmethylate der einfachen Bromchinoline. In den zum Erhitzen beschickten Schmelzröhren ist auch nach tagelangem Stehen keine Reaction zu bemerken,

während Bromchinolin sich zur selben Zeit fast völlig umgesetzt hat. Erst nach 3—4stündigem Erhitzen auf 130°—140° ist die Vereinigung quantitativ vor sich gegangen. Die harte rothe Krystallmasse wird nun gepulvert, und, wenn zur Darstellung das rohe Gemenge der beiden Nitroprodukte angewendet war, in einem Extractionsapparat mit Benzol gut vom anhängenden o-Nitrobromchinolin gereinigt.

Aus kochendem Wasser umkrystallisirt (wobei ein schwarzer, Krystallglanz zeigender Körper als unlöslich zurückbleibt), bildet es grosse, dünne, stark glänzende, dunkelrothe Blättchen, die direct analysenrein sind.

Gefunden:	Ber. f. $C_9H_5 . NO_2 . Br . N . CH_3J$:
J 31,78	32,12 %.

Bei 100° färbt sich das Jodmethylat dunkler, um beim Erkalten wieder heller zu werden; bis 180° bleibt es unverändert, höher erhitzt bräunt es sich und schmilzt plötzlich bei 205°—210° unter starkem Aufblähen und unter Zersetzung. Es sublimirt dabei Nitrobromchinolin vom Schmelzp. 136°. In heissem Wasser ist es ziemlich löslich mit gelber bis orangerother Farbe; aus dieser Lösung krystallisirt es beim Erkalten erst nach einiger Zeit dunkelroth aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol schwerer löslich als in Wasser, aber mit dunklerer Farbe. In Aether, Benzol etc. unlöslich.

Unter nicht näher fassbaren Umständen erhält man das Jodmethylat in deutlich unterscheidbaren Nädelchen, welche als eine getrennte Krystallisation neben den Blättchen auftreten. Wir erhielten diese Nädelchen, die etwas dunkler gefärbt sind, mehrere Male aus heissem Alkohol neben den Blättchen. Auch aus wässriger Lösung konnten sie beim Hineinbringen eines Krystalles erhalten werden. Sie besitzen denselben Schmelzpunkt; und eine Jodbestimmung ergab gleiche Zusammensetzung. Auch enthalten sie weder Krystallwasser noch Alkohol. Leider war eine krystallographische Untersuchung wegen der zu geringen Grösse der Krystalle nicht ausführbar. Beim Umkrystallisiren aus Wasser gehen die Nadeln wieder in die Blättchen über.

Beim Digeriren mit Chlorsilber geht das Jodmethylat in das

a-Nitro-γ-Bromchinolinchlormethylat

über. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer

löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich bei 204° zu einer schwarzen Masse zersetzen. Mit Platinchlorid giebt das Chlormethylat einen hellgelben, aus kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag des

Platindoppelsalzes: $(C_9H_5.NO_2.Br.N.HCl)_2.PtCl_4$. Dieses lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und bildet kleine, orangefarbige Würfel, die wasserfrei sind.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 20.65	20,87 %.

Daneben entstehen, namentlich beim langsamen Krystallisiren, oft centimeterlange Nadeln, die eine Krystallwasser-Verbindung zu sein scheinen und beim Umkrystallisiren sich wieder in Würfel überführen lassen. Beim Erhitzen beginnt sich das Chlorplatinat bei etwa 280° zu zersetzen: Unter Schwärzung entwickelt es stechend riechende Dämpfe neben einem Sublimat von a-Nitro-γ-Bromchinolin.

Das Jodäthylat des a-Nitro-γ-Bromchinolins bildet sich weit schwieriger als das Jodmethylat. Nach fünfstündigem Erhitzen eines Gemisches von Jodäthyl mit der Base auf 130° war erst ein Theil des Additionsproduktes gebildet. Dasselbe krystallisirt aus der wässrigen Lösung in sehr charakteristischen derben, dunkelrothen Krystallmassen und daneben in einzelnen, helleren Prismen, die sich bei der krystallographischen Messung als dem rhombischen System angehörig ergaben: (a : b : c = 0,2364 : 1 : 0,1717). Die derben Massen schmelzen unter lebhafter Gasentwicklung bei 213°; die einzelnen Prismen bei 195°. Aus beiden lässt sich durch Sublimation a-Nitro-γ-Bromchinolin wiedergewinnen.

Alle bis jetzt dargestellten Halogenalkyladditionsprodukte des a-Nitro-γ-Bromchinolins besitzen einen intensiv bitteren Geschmack. Mit Benzylchlorid konnte ein additionelles Produkt nicht erzielt werden.

Bekanntlich ist es noch nicht gelungen, die Basen, welche durch Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate des Chinolins und seiner Derivate entstehen, in reinem Zustand zu isoliren, und daher kommt es, dass über die Natur, ja sogar über die empirische Zusammensetzung derselben die

Ansichten verschieden sind. In der Hoffnung, bei irgend einem, vielleicht einem complicirter zusammengesetzten Derivat des Chinolins bei der Zersetzung seiner Halogenalkylate durch Alkalien einmal zu, der directen Untersuchung zugänglicheren, in ihrer primären Entstehungsform fassbaren Produkten zu gelangen, haben wir auch die oben beschriebenen Jodalkylate des a-Nitro-γ-Bromchinolins in der gedachten Richtung in Untersuchung gezogen.

Wir theilen die dabei gemachten Beobachtungen im Folgenden rein objectiv mit ohne Anknüpfung von theoretischen Schlussfolgerungen, auf die wir nach Beendigung einer Reihe ähnlicher, noch in der Entwicklung begriffener Untersuchungen zurückzukommen uns vorbehalten.

Alkalien fällen aus der wässrigen Lösung des Nitrobromchinolinjodmethylates einen voluminösen, flockigen, gelben Niederschlag, der sich direct nach seiner Erzeugung in Säuren unter Zurücklassung einer grösseren oder geringeren Menge eines rothen Harzes (s. unten) leicht wieder löst. Hat man den gelben Niederschlag in Aether, Chloroform oder dergl. aufgenommen und diese Lösung mit Salzsäure ausgeschüttelt, so liefert die so erhaltene salzsaure Lösung das oben beschriebene Chlormethylat des a-Nitro-γ-Bromchinolins, aus dem durch Alkalien wieder derselbe gelbe Niederschlag entsteht, und aus dem durch Platinchlorid das oben beschriebene Chlorplatinat erhalten wird. Versuche, die direct bei der Reaction erhaltene gelbe Base durch Umkrystallisiren aus Aether, Chloroform oder Benzol zu reinigen und so etwa von dem rothen Harz zu befreien, schlugen total fehl, insofern dadurch im Gegentheil nur immer mehr Harz gebildet wird, und bei wiederholter derartiger Behandlung schliesslich die Base vollständig in dieses Harz übergeführt werden kann. Nur durch Umkrystallisiren aus Alkohol, resp. aus Alkoholen, werden insoweit günstigerere Resultate erhalten, als man zu schön und rein krystallisirenden Produkten gelangt — wenn dieselben auch nicht mehr, wie gleich gezeigt werden wird, die reine Base selbst, sondern Alkoholverbindungen derselben sind.

Inzwischen hatten wir bei der so oft wiederholten Zersetzung der Jodalkylate durch Alkalien beobachtet, dass dabei

die Harzbildung um so mehr zurücktritt, je mehr man Erwärmung, Concentration der Lösungen und Ueberschuss von Alkali vermeidet; und, nachdem wir ferner constatirt hatten, dass die Halogenalkylate des Nitrobromchinolins auch durch Ammoniak zersetzt werden, ist es uns gelungen, die Base ganz rein, ohne gleichzeitige Bildung von Harz zu fällen, indem wir eine verdünnte Lösung des Jodmethylats unter Einhaltung einer Temperatur von 0° mit der genau entsprechenden Menge Ammoniak zersetzten. Der dabei sofort entstehende hellgelbe Niederschlag setzt sich nach kurzer Zeit zu deutlichen, reingelben Krystallnädelchen zusammen und löst sich, wenn vorsichtig bereitet, auf Zusatz von Säuren vollkommen klar, ohne Harz ungelöst zurückzulassen, auf. Nach dem Filtriren bildet die Base ein rein gelbes, lockeres Pulver, das vollkommen rein und einheitlich aussieht, sich aber nun kaum mehr klar und ohne Rückstand in verdünnten Säuren auflöst. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen bleibt die Base bis 115° etwa unverändert und beginnt dann sich zu bräunen und zusammenzusintern, um bei nur wenig gesteigerter Temperatur sich plötzlich unter lebhaftem Aufblähen zu einer kohligen Masse zu zersetzen. Als Zersetzungsprodukte treten zunächst Wasser und ein farbloses, von Kalilauge nicht absorbirbares Gas (Aethylen?) auf; bei gesteigerter Temperatur sublimirt etwas a-Nitro-γ-Bromchinolin. Beim Trocknen der Base im Trockenschrank tritt diese Bräunung nach einiger Zeit jedoch auch schon unter 100° ein, ohne dass dabei eine erwähnenswerthe Gewichtsveränderung erfolgt: Die Verbindung ist nun aber nicht mehr ganz löslich in Salzsäure und verliert diese Eigenschaft beim fortgesetzten Erwärmen an der Luft schliesslich vollständig, wie es scheint, zuletzt unter geringer Zunahme des Gewichtes. Ohne besondere Vorsichtsmassregeln (Trocknen im luftleeren Raum, oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei niederer Temperatur) ist also eine zuverlässige Entwässerung der Base ohne gleichzeitige Veränderung — Oxydation — nicht möglich: Und in diesem Sinne werden dann wohl die Resultate der folgenden zahlreichen Analysen ihre Erklärung finden.

	Gefunden:							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C =	43,20	43,20	43,27	42,68	43,16 %	—	—	—
H =	—	3,19	3,68	3,02	3,36 „	—	—	—
Br =	—	—	—	—	—	28,02	27,20	27,36 %.

Berechnet für:

$C_9H_4 . NO_2 . N . CH_3$:	$C_9H_4 . Br . NO_2 . N . CH_3 + H_2O$:
C = 44,9 %	42,16 %
H = 2,6 „	3,16 „
Br = 29,9 „	28,04 „

$C_9H_4 . Br . NO_2 . N . CH_3 + {}^1/_2 H_2O$:

C = 43,46 %
H = 2,90 „
Br = 28,90 „

Die Analysen I, II, III und VIII sind mit einem; IV, V und VII mit einem zweiten und VI mit einem dritten Präparat ausgeführt.

Wie oben erwähnt, bildet das a-Nitro-γ-Brom-Methylchinolin mit den Alkoholen schön krystallisirende Verbindungen, die durch Auflösen der Base in den kochenden Alkoholen ohne jede Verharzung erhalten werden.

Die Verbindung mit Aethylalkohol krystallisirt in kleinen, dicken Tafeln, welche bei 111° unter Zersetzung schmelzen. Sie gehören dem monosymmetrischen System[1]) an; a:b:c = 1,0964:1:1,1412. Die Krystalle entsprechen der Zusammensetzung: $C_9H_4 . Br . NO_2 . N . CH_3 + C_2H_6O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,0	46,1 %
H = 4,1	4,3 „
Br = 25,5	25,3 „.

In Säuren lösen sich die Krystalle unter Freiwerden von Alkohol, der zunächst qualitativ nachgewiesen wurde: Aus diesen Lösungen erhält man die Salze der gelben Base wieder, die mit den entsprechenden Additionsprodukten des Nitrobromchinolins mit den Halogenalkylen identisch sind.

Die Zersetzung, welche die Alkoholverbindung in der Wärme erleidet, haben wir quantitativ verfolgt, indem die gewogene Substanz in einem Strom trockner Kohlensäure

[1]) Nach Messungen des Hrn. Dr. C. Stuhlmann, die nächstens in Groth's Zeitschrift für Krystallographie ausführlich mitgetheilt werden.

erhitzt, und die entweichenden gasförmigen Produkte durch ein gewogenes Perlenrohr mit Schwefelsäure geleitet wurden: Bei 100°—110° tritt kaum nachweisbare Abgabe von Alkohol ein; nach 1stündigem Erhitzen auf 120°—130° betrug der Gewichtsverlust 17,5%. Der Abgabe des Moleküls Alkohol aus der oben gegebenen Formel entspricht eine Gewichtsdifferenz von 14,7%; für die weiter abgegebene Methylengruppe berechnen sich weitere 4,4%; also in Summa 19,1%. Von den 17,5% Gewichtsverlust wurden von der Schwefelsäure nur 13% absorbirt, während die übrigen 4,5% gasförmig entwichen.

Die Verbindung des Nitrobrom-Methylchinolins mit Isopropylalkohol:

$$C_9H_4 . NO_2 . Br . N . CH_3 + C_3H_8O,$$

bildet gleichfalls dicke, tafelförmige Krystalle, die aber dem asymmetrischen System angehören; a:b:c=0,4360:1:1,1260. Sie schmelzen bei 95° (uncorr.). Ihre Analysen ergaben folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,7%	48,0 %
H = 4,6 „	4,78 „
Br = 24,3 „	23,77 „

Die Verbindung mit Normalpropylalkohol krystallisirt in länglichen, monosymmetrischen Prismen vom Schmelzp. 80° bis 81° (uncorr.).

Mit Methylalkohol erhielten wir kurze, monokline Prismen vom Schmelzp. 75°—80°.

Das eingehendere Studium dieser Alkoholverbindungen der Chinolinalkylderivate behalten wir uns ebenso, wie die theoretische Erörterung dieser interessanten Klasse von Verbindungen hiermit ausdrücklich vor.

Zum Stellungsnachweis für die Nitrogruppe des a-Nitro-γ-Bromchinolins haben wir dasselbe zunächst zur entsprechenden Amidoverbindung reducirt, diese dann über die Diazoverbindung in das entsprechende Dibromchinolin übergeführt und dieses mit dem durch Bromiren des Anabromchinolins erhaltenen Dibromchinolin identificirt, für welches damit zugleich der Nachweis für die γ-Stellung des zweiten eingeführten Bromatomes geliefert ist.

Zur Darstellung des

Ana-Amido-γ-Bromchinolins

eignet sich nach unseren mannigfachen Erfahrungen am besten die folgende Form der Reduction: Man setzt einer salzsauren Lösung des Nitrobromchinolins unter Abkühlung etwas mehr als die berechnete Menge Zinnchlorür zu, fügt soviel Alkohol hinzu, als zur Lösung des ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes in der Wärme nöthig ist, und erwärmt die klare, nun dunkelrothe Lösung ein paar Stunden auf dem Wasserbad, zuletzt so, dass der Alkohol dabei entfernt wird. Nach dem Erkalten giesst man die Reactionsmasse in einen zur Lösung der Zinnoxyde genügenden Ueberschuss von concentrirter Natronlauge und gewinnt den abgeschiedenen gelben Niederschlag durch Filtriren oder durch Ausäthern.

Bei Einhaltung dieser Vorschrift erhält man das neue Amidobromchinolin in genügender Reinheit, so dass es nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser glänzende, gelbe Nädelchen liefert, die schon den constant bleibenden Schmelzpunkt von 135° (uncorr.) zeigen. Diese Krystalle verwittern langsam an der Luft, schneller im Exsiccator: Sie enthalten nach der Analyse $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Die verwitterte Base sublimirt erst bei hoher Temperatur, kann aber doch fast unzersetzt sublimirt werden zu glänzenden Blättchen, die den unveränderten Schmelzpunkt 135° besitzen.

In Alkohol, Aether, Chloroform, überhaupt in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das a-Amido-γ-Bromchinolin leicht löslich. In verdünnten Säuren löst es sich mit intensiv rother Farbe, concentrirte Säuren dagegen geben farblose Lösungen, die aber bei genügender Verdünnung mit Wasser roth werden. Diese Erscheinungen beruhen darauf, dass die sauern Salze, die farblos sind, nur in concentrirten Säuren existiren: Die neutralen Salze sind roth. Chromsäure färbt das Amidochinolin schwarz.

Das Acetylderivat: $C_9H_5BrN.NH.COCH_3$,

entsteht durch etwa viertelstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat. Aus 50procent. Weingeist oder aus heissem Wasser krystallisirt es in schneeweissen, glänzenden Nadeln, die bei 212° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 30,16 %	30,30 %.

In Säuren löst sich die Acetverbindung in der Kälte mit hellgelber Farbe: Beim Kochen, oder auch schon beim Eindunsten im Exsiccator werden diese Lösungen roth, indem Entacetylirung erfolgt. Man kann die Acetverbindung bequem zum Reinigen der Base benutzen.

Weder das a-Amido-γ-Bromchinolin, noch seine Salze, noch das Acetylderivat haben bittern Geschmack.

Die Diazotirung des Amidobromchinolins verläuft ganz glatt, wenn man zu seiner, auf 0° abgekühlten, verdünnten Lösung in einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure eine verdünnte Natriumnitritlösung bis zur Entfärbung hinzutitrirt.

Die farblose Lösung des so erhaltenen Diazochlorids lässt auf Zugabe von Platinchlorid nach einiger Zeit das Diazochlorid-Chlorplatinat in grossen Blättern auskrystallisiren.

Zur Ueberführung in das entsprechende

Bibromchinolin

wird die kalte Diazobromidlösung langsam in eine auf etwa 90° erwärmte Kupferbromürlösung eingetragen und die noch schwach sauere Lösung mit Wasserdämpfen destillirt. Das in Form von weissen Flocken im Destillat befindliche Bibromchinolin krystallisirt man aus heissem Alkohol um. Es bildet weisse, dünne, perlmutterglänzende Nadeln, die sich oft zu compacten Büscheln aggregiren, und den Schmelzpunkt 85° bis 86° (uncorr.) zeigen. In Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich und sublimirt sehr leicht.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 55,75 %	55,56 %.

Es bildet aus concentrirter Salzsäure ein in schönen, glänzenden Tafeln krystallisirendes Salz, welches dem rhombischen System angehört: a : b : c = 0,7874 : 1 : 1,1059. Dieses salzsaure Salz ist charakteristisch und schmilzt bei 180°—185° (uncorr.).

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Salzsäure in glänzenden, goldgelben Nädelchen, die kein Krystallwasser enthalten: $(C_9H_5.Br_2.N.HCl)_2.PtCl_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 19,73 %	19,81 %.

Wenn man sich erinnert, dass das Chinolin beim Nitriren nur die beiden Mononitroderivate entstehen lässt, von denen das Eine die Nitrogruppe in der Ortho-, das Andere in der Para-Stellung enthält, so wird es für die beiden, aus dem γ-Bromchinolin entstehenden Nitroderivate die nächstliegende Annahme sein, dass in ihnen die Stellungsbeziehungen der Nitrogruppen die nämlichen sein möchten, zumal von dem im Pyridinkern γ-ständigen Bromatom ein wesentlicher Einfluss auf die am Benzolkern des Chinolins erfolgenden Substitutionsvorgänge a priori nicht zu erwarten ist. Da sich nun aber, wie oben gezeigt, für das bei 124° schmelzende Nitro-γ-Bromchinolin aus seinen Eigenschaften mit mehr als Wahrscheinlichkeit die Orthostellung der Nitrogruppe ableitet, so bleibt danach für das zweite bei 136° schmelzende Nitroprodukt des γ-Bromchinolins nur die Anaständigkeit der Nitrogruppe übrig. Das aus diesem zweiten Nitrobromchinolin über die Amido- und Diazo-Verbindung dargestellte Bibromchinolin müsste also, wenn diese Speculation richtig ist, das Ana-γ-Bibromchinolin sein! Nun ist aber andererseits zu erwarten, dass wie eine einfache Bromirung des Chinolins nach allen unsern Erfahrungen nur in der γ-Stelle erfolgt, so auch die Einführung eines weiteren Bromatomes in die nur am Benzolkern bromirten Chinolinderivate auf dem Wege der Substitution nur, oder wenigstens vorzugsweise in diese Stelle stattfinden wird: Kurz, man sollte erwarten, dass das aus unserm Nitro-γ-Bromchinolin in der oben beschriebenen Weise dargestellte, und das aus dem Anabromchinolin durch directe Bromirung entstehende Bibromchinolin identisch sind.

Ueber die Bromirung des Anabromchinolins liegt eine vorläufige Angabe von Tornier[1]) vor, die bei Gelegenheit der ersten Untersuchung der beiden m-Bromchinoline gemacht

[1]) Ber. 20, 2880.

ist und also aus einer Zeit herrührt, in welcher man das reine a-Bromchinolin noch nicht erhalten hatte, ja in welcher man noch die jetzt als das m-Bromchinolin (Schmelzp. 34°) erkannte Verbindung als das Ana-Derivat bezeichnete. Mittlerweile ist durch die Untersuchungen von Vis das Anabromchinolin[1]) im Zustand vollkommener Reinheit dargestellt worden, und bei der Wichtigkeit der in Frage kommenden Schlussfolgerungen hat es Hr. Welter im hiesigen Laboratorium übernommen, die durch weiteres Bromiren der benzolseitig-bromirten Chinoline entstehenden Bibrom-, Tribrom- etc. Produkte genauer zu untersuchen. Dabei hat sich denn bestätigt, dass die Bromirung nach der von Claus und Collischonn angegebenen Methode — durch Zersetzung der bromwasserstoffsauren Bromchinolindibromide — durchaus keine glatte ist und etwa nur das erwartete Bromchinolin liefert, sondern dass vielmehr stets auch höher gebromte Produkte entstehen und ein Theil des angewendeten Monobromchinolins unverändert bleibt. Bei der Bromirung des Ana-Bromchinolins lässt sich nun aus dem so entstehenden Gemenge das gebildete Bibromchinolin ziemlich leicht isoliren, indem man die Lösung des Gemisches in überschüssiger Säure fractionirt mit Wasser, eventuell unter theilweiser Abstumpfung der freien Säure, fällt.

Auf diese Weise hat Hr. Welter aus dem Ana-Bromchinolin ein Bibromchinolin in befriedigender Ausbeute erhalten, welches in allen Eigenschaften — aus heissem Wasser oder Weingeist feine, weisse Nadeln, die bei 85° (uncorr.) schmelzen; Salzsaures Salz in rhombischen Krystallen mit dem Schmelzpunkt 183° (uncorr.); Platindoppelsalz aus heisser salzsaurer Lösung in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Nadeln — mit dem oben beschriebenen Bibromchinolin so genau übereinstimmt, dass an der Identität beider Verbindungen absolut nicht zu zweifeln ist: Und damit ist dann der strikte Beweis für die Ana-Gamma-Stellung der Bromatome erbracht ist.

[1]) Nach den Untersuchungen des Hrn. Vis lassen sich die letzten Spuren von anhängendem m-Bromchinolin nur schwer, erst durch oft wiederholtes Ueberführen in verschiedene Verbindungen, entfernen. Der Schmelzpunkt des so als reinstes Produkt dargestellten Präparates ist 52°.

XXII. Ueber ein neues Dioxynaphtalin;

Vorläufige Notiz, mitgetheilt von

Ad. Claus.

In dem D. R. Patent Nr. 29084 hat die Firma Dahl u. Co. in Barmen eine neue Sulfonsäure des β-Naphtylamins beschrieben, die zuerst als Säure 3, in der Folge als γ-Sulfonsäure bezeichnet worden ist.

Ueber diese Säure liegt eine Mittheilung von Forsling[1]) vor, welcher zum Stellungsnachweis Amidogruppe und Sulfonrest durch Chlor ersetzte und, da er hierbei ein Dichlornaphtalin vom Schmelzp. 48° erhielt, den Schluss gezogen hat, dass die Säure als (2) Amido- (8) Sulfonsäure[2]) des Naphtalins anzusprechen sei.

Gegenüber der Unsicherheit, welche man der Constitution des bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalins, gering gesagt, nicht absprechen kann, musste es wünschenswerth erscheinen, weiteres experimentelles Material zur Ortsbestimmung der Sulfongruppe in unserer Säure zu beschaffen und dieser Aufgabe hat sich Hr. Dr. Gäss in Gemeinschaft mit Hrn. Schäfer in meinem Laboratorium unterzogen.

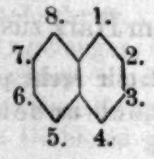
Zunächst wurde der einfache Nachweis dafür geliefert, dass die Sulfongruppe wirklich an einer α-Stelle steht. Die Diazotirung gelingt, wie auch schon in dem Patent Dahl & Co. angegeben ist, leicht, und ebenso erhält man glatt die Hydrazinsulfonsäure, aus der durch Oxydation mit Kupferchlorid die reine Naphtalin-α-sulfonsäure resultirt, die durch die Ueberführung mittelst der Kalischmelze in α-Naphtol auf das sicherste festgestellt werden konnte.

Durch Kochen der Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man neben nur wenig Farbstoff in guter Ausbeute

---

[1]) Ber. 20, 2099.

[2])



die β-Naphtol-γα-sulfonsäure[1]), mit deren eingehenden Untersuchung Hr. Schäfer sich gegenwärtig beschäftigt. Die folgende Analyse möge für das Baryumsalz die Formel:

$$(C_{10}H_6 . OH . SO_3)_2 . Ba$$

bestätigen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,1 %	40,7 %
H = 3,4 „	3,4 „
S = 10,9 „	10,9 „.

Durch Verschmelzen der β-Naphtol-γα-sulfonsäure mit Kali — am besten in Form des Kaliumsalzes, welches mit der vierfachen Menge Aetzkali (besser als Natron) und etwas Wasser gemischt ist, und unter Einhalten einer Schmelztemperatur von 260°—270° — entsteht das

β-γα-Dioxynaphtalin: $C_{10}H_6 . (OH)_2$.

Nach dem Abscheiden aus der erkalteten und mit Wasser aufgenommenen Schmelze durch Salzsäure wird das Dioxynaphtalin mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei die stets, auch wenn man das Verschmelzen schnell und glücklich ausgeführt hat, in nicht ganz untergeordneter Menge gebildeten harzigen Produkte ungelöst bleiben. Aus dieser Chloroformlösung krystallisirt die Verbindung, ohne viel zu verharzen, wie es beim Eindunsten ätherischer Lösungen stattfindet, in gelblichgrau gefärbten Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos erhalten werden. Sie schmelzen bei 134°—135° (uncorr.), sind schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Chloroform, lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehr leicht in Aceton und krystallisiren am schönsten aus Benzol in kurzen Prismen.

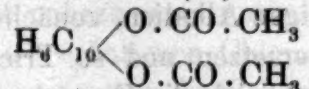
An der Luft färbt es sich rasch röthlich; dasselbe erfolgt in den alkalischen Lösungen, die frisch bereitet eine prachtvolle reinblaue Fluorescenz zeigen. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Silbernitrat wird namentlich in ammoniakalischer Lösung auch in der Kälte reducirt. Eisenchlorid erzeugt in verdünnten Lösungen eine blaue Färbung, die jedoch sofort wieder verschwindet und dem Auftreten eines farblosen Niederschlages weicht; dieser wird auf Zusatz von mehr Eisenchlorid kupferroth und ballt sich beim Erhitzen zu einem Harz zusammen.

[1]) Diese Bezeichnung: γα-Sulfonsäure scheint mir recht praktisch, um auszudrücken, dass die Sulfonsäure in einer noch unbekannten α-Stellung steht.

Verdünnte Chromsäurelösung veranlasst in der Kälte keine Reaction: Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkel gefärbt und nach einiger Zeit entsteht ein schwarzer Niederschlag. Diazonaphtionsäure giebt in ammoniakalischer Lösung zur Bildung einer intensiv violetten Färbung Veranlassung.

Bei der geringen Beständigkeit unseres neuen Dioxynaphtalins, die sich namentlich geltend macht, so lange noch nur geringe Mengen zu Gebote stehen, haben wir vor der Hand von einer Analyse desselben absehen zu dürfen geglaubt, dagegen die bei weitem beständigere Acetylverbindung zur analytischen Bestimmung verwendet.

Den Diacetyl-Ester des β-$\gamma\alpha$-Dioxynaphtalins:



erhält man leicht durch mehrstündiges Kochen der Dioxyverbindung mit Essigsäureanhydrid. Auf Zusatz von Wasser fällt der Ester zunächst als Oel, das nach einiger Zeit erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er schöne farblose Prismen, deren Schmelzp. zu 73° (uncorr.) bestimmt wurde.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,0 %	68,5 %
H = 4,9 „	5,1 „ .

Durch Erhitzen der β-naphtol-$\gamma\alpha$-sulfonsauren Salze mit Phosphorpentachlorid unter den geeigneten Bedingungen erhält man in geringer Ausbeute ein Chlornaphtol und ein Dichlornaphtalin. Während wir das Letztere bisher — offenbar in Folge des vorsichtigen Erhitzens bei der Chlorphosphorreaction -- nur in kleinen Mengen und noch nicht rein erhalten konnten, ist das

Chlornaphtol in besserer Ausbeute erhalten und rein dargestellt worden. Im sublimirten Zustand bildet es lange, farblose Nadeln, deren Schmelzp. bei 128° (uncorr.) liegt.

Auch die eingehende Untersuchung dieses bisher noch nicht bekannten Monochlor-β-Naphtols wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Nachschrift. Während des Druckes vorstehender Notiz ist es Hrn. Schäfer gelungen, das oben erwähnte Dichlornaphtalin rein darzustellen: Der Schmelzp. ist zu 48°—49° (uncorr.) bestimmt und stimmt also mit dem, von Hrn. Forsling für das von ihm aus der Chlorsulfonsäure dargestellte Dichlorid gefundenen Schmelzp. überein.

XXIII. Ueber die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone;

von

Fr. Kehrmann.

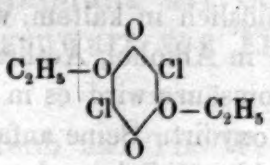
(Vorläufige Mittheilung.)

Bekannt ist, dass sich im Chloranil durch Alkalien oder Ammoniak zwei in p-Stellung stehende Chloratome durch Hydroxyl, resp. Amid (NH_2) ersetzen lassen. — Wie mich Versuche gelehrt haben, gelingt es, bei geeigneter Behandlung mit nicht überschüssigen Alkalien, zunächst nur ein Chloratom durch Hydroxyl zu ersetzen und so Trichloroxychinon zu erhalten. — Ferner habe ich die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chloranil zu studiren begonnen und dabei einige Beobachtungen gemacht, die ich hier mittheilen will.

Dichlordiäthoxychinon.

Ueberschüssiges alkoholisches Kali wirkt auf Chloranil wie wässeriges Kali, indem sich wesentlich chloranilsaures Salz bildet. Ein anderes Resultat erhält man bei folgendem Verfahren: Sublimirtes Chloranil wurde gepulvert, mit 25—30 fachen Gewichtsmengen 96 procent. Alkohols angerührt und, indem die Flüssigkeit durch ein Wasserbad auf einer Temperatur von circa 50° gehalten wurde, unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise mit einer 1 proc. alkoholischen Kalilösung versetzt. Die Lösung färbt sich rasch dunkelbraunrot, indem das Chloranil verschwindet und an seine Stelle ein farbloses Krystallpulver, Chlorkalium, tritt. Vor vollkommener Lösung des Chloranils unterbricht man den Zusatz von Kali, erhitzt zum Kochen, setzt das halbe Volum kochendes Wasser hinzu, filtrirt durch einen Heisswassertrichter und lässt krystallisiren. Die erkaltende Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei grosser, granatrother Krystallblätter, welche abgesaugt und aus kochendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden. Die das Chlorkalium enthaltende erste alkoholische Mutterlauge giebt auf Wasserzusatz noch einen geringen, weniger reinen Niederschlag des gleichen Körpers und ist alsdann tief violett gefärbt.

Nach den Analysen und Eigenschaften der rothen Krystalle ist nicht zu bezweifeln, dass dieselben ein p-Diäthoxydichlorchinon sind von der Formel:



	Berechnet für $C_6O_2Cl_2(OC_2H_5)_2$:	Gefunden:
C	45,28	45,54
H	3,77	4,13
Cl	26,79	27,01.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Ob der Körper mit dem von Stenhouse[1]) erhaltenen Chloranilsäure-Aethyläther identisch ist, erscheint mir noch fraglich und muss durch einen Vergleich beider Substanzen festgestellt werden.

Das p-Dichlordiäthoxychinon schmilzt bei 95°—96°, bildet aus Eisessig oder Alkohol grosse, granatrothe, vierseitige Blätter, ist mit Wasserdampf etwas flüchtig und besitzt schwachen Chinongeruch. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, wenig in kochendem Wasser. Kochen mit überschüssigem Aetzkali bildet, jedoch nicht ausschliesslich, chloranilsaures Salz. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung schön carminroth und scheidet nach kurzer Zeit lange, braunviolette Nadeln eines Amidoderivats ab, welche sich in Alkalien mit rasch verschwindender intensiver Blaufärbung lösen. Zinnchlorür und Salzsäure entfärben die gelbrothe ätherische Chinonlösung unter Bildung des Hydrochinons, welches nach dem Verdunsten des Aethers als atlasglänzende, farblose Krystallmasse hinterbleibt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt das Dichlor-diäthoxyhydrochinon bei 148°—150° und lieferte bei der Analyse folgenden Chlorgehalt:

	Ber. für $C_6Cl_2(OH)_2(OC_2H_5)_2$;	Gefunden:
Cl	26,59	26,80.

Dichlordiäthoxychinon wird durch salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung nicht in Oxim verwandelt, woraus zu folgen scheint, dass die Alkoxylgruppe gerade wie die Al-

[1]) Ann. Chem. Suppl. 8, 14.

kylreste durch Besetzung der o-Stellen die Oxim-Bildung verhindert.[1])

p-Dichlordiäthoxyhydrochinon bildet grosse, farblose, blättrige Krystalle, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch Eisenchlorid oder Chromsäure wird es in Eisessiglösung wieder zu dem rothen Chinon oxydirt. Seine anfangs farblose alkalische Lösung färbt sich bald röthlich und scheidet Krystalle von chloranilsaurem Kali ab.

Durch Behandeln des Chloranils mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht p-Dichlordimethoxychinon von ganz ähnlichen Eigenschaften wie das Aethylderivat. Es bildet aus Alkohol undeutliche granatrothe Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 130°, welche in allen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich sind, als das Aethylhomologe. Das zugehörige Hydrochinon bildet farblose, kleine, in Alkohol ausserordentlich lösliche Prismen von übrigens gleichen Eigenschaften wie der Aethylkörper. Es wird beabsichtigt, die vorstehend beschriebene Reaction mit einigen weiteren Alkoholen durchzuführen, sowie auf einige andere halogensubstituirte Chinone, insbesondere Trichlortoluchinon und Dichlor-α-naphtochinon auszudehnen, um die so erhaltenen alkoxylirten Chinone auf ihre Reactionsfähigkeit gegen salzsaures Hydroxylamin zu prüfen.

Herrn stud. Joachim spreche ich für seine werthvolle Unterstützung meinen besten Dank aus.

Freiburg i. B., März 1889.

[1]) Vergl. Ber. 21, 3315.

Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen;

von

P. Jannasch und **Th. W. Richards.**

Die nachfolgende Untersuchung wurde auf Wunsch des Herrn Geheimraths Victor Meyer unternommen, als die erste einer Reihe chemisch-analytischer Studien über wichtige, unter bestimmten Verhältnissen unregelmässig verlaufende quantitative Fällungen, welche nur allzu häufig dem Analytiker Mühe und Verdruss bereiten. Wir wählten zunächst die in der Ueberschrift genannte Aufgabe, weil sie nicht allein theoretisches Interesse gewährt, als auch von grosser praktischer Bedeutung ist; denn alle Bestimmungen des Schwefels im Pyrit gründen sich auf eine genaue Ermittelung der aus diesem Mineral durch Oxydation erhaltenen Schwefelsäure.

Es war schon lange bekannt, dass die Fällung des Baryumsulfats bei Gegenwart von Eisensalzen ausserordentlich unregelmässig verläuft, und viele Chemiker hatten sich besonders eifrig bemüht, speciell für die technischen Pyritanalysen eine Methode zu schaffen, welche bei rascher Ausführbarkeit hinreichend genaue Resultate liefere. An zahlreichen Vorschriften in dieser Richtung hat es nicht gefehlt, allein die auffallenden Verschiedenheiten in den Resultaten, welche erhalten wurden, sowie die unter den einzelnen Parteien herrschende Polemik, bewiesen nur allzu klar, dass man hier keineswegs vor einer erledigten Sache stehe, sondern vielmehr vor einem noch ungelösten Problem, dessen erfolgreiche Aufklärung eine gründlichere Untersuchung als bisher gar wohl verdiene. —

Bereits 1877 schlug Fresenius vor[1]), den Pyrit mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat zu schmelzen und die erhaltene Schwefelsäure, nach Behandlung der Schmelze mit Wasser, in dem Filtrat von dem ungelöst zurückbleibenden Eisenoxyd zu bestimmen. Dieser Methode machte Lunge[2])

[1]) Fresenius, Z. anal. Chem. **16**, 339.

[2]) Handb. der Soda-Industrie **1**, 96.

den Vorwurf zu grosser Complicirtheit und gab entschieden dem Verfahren auf nassem Wege den Vorzug, nämlich Lösen des Minerals in der üblichen Manier in concentrirter Salpeter-Salzsäure, Entfernung der dem Ba-Sulfat unvermeidlich anhaftenden Verunreinigungen durch eine nachträgliche Behandlung des Niederschlags mit Salzsäure u. s. f. — Als Antwort auf Lunge's Entgegnung und zur Vertheidigung seines Verfahrens führte Fresenius[1]) eine Reihe von Pyritanalysen nach beiden Methoden aus und erhielt nach der seinigen sehr zufriedenstellende und auch gut unter einander übereinstimmende Resultate, während die nach Lunge's Vorschrift erzielten, oft sehr schwankenden Werthe durchschnittlich um etwa 1% niedriger ausfielen. Fresenius nimmt bei der Methode auf nassem Wege zwei Fehlerquellen an, einmal die ständige Gegenwart von Eisen in dem Baryumsulfatniederschlage und auf der anderen Seite die Löslichkeit des Baryumsulfats in Säuren, resp. in einer Eisenchloridlösung. Das Eisen des Baryumsulfats vermittelst Salzsäure auszuziehen, bemühte er sich vergebens. Weitere Untersuchungen, welche Lunge anstellte[2]), ergaben, dass Baryumsulfat von heissen Eisenchloridlösungen etwas gelöst wird, dagegen nicht in der Kälte. Filtrirt man daher den Niederschlag nicht unmittelbar nach der Fällung ab, sondern erst in etwa 20 Minuten, so verbleiben keine ins Gewicht fallende Mengen desselben gelöst. Einen Hauptgrund für die Unterschiede in seinen Resultaten und denen von Fresenius findet Lunge besonders in dem Umstande, dass bei der Aufschliessung des Pyrits durch Natriumcarbonat-Kaliumnitrat auch der nutzlose Schwefel von zufälligen Begleitern des Minerals (Schwerspath und Bleiglanz) mitbestimmt werde, was bei ihm nicht der Fall sei.

So war der Stand der fraglichen Angelegenheit bei dem Beginn unserer Arbeit. Unsere ersten Versuche gingen darauf hinaus, das Mitreissen von Eisen möglichst, in letzter Linie vollständig zu verhindern. In der Hoffnung dass, nach Analogie im Verhalten der Titansäure, Baryumsulfat vielleicht eisenfrei aus nur Ferrosalze enthaltenden Lösungen gewonnen werden könne, unternahmen wir die folgenden Experimente.

[1]) Fresenius, Z. anal. Chem. 19, 53.
[2]) Das. 19, 419.

Erste Versuchsreihe.

I. 1,0064 Grm. sorgfältig rein dargestelltes Eisenoxydul-Ammon-Sulfat (sogen. Normalsalz)[1]) wurden in 50 Ccm. ausgekochtem Wasser gelöst und mit 2 Ccm. verdünnter Salzsäure (1:3) versetzt, worauf wir zu der siedend heissen Flüssigkeit tropfenweise eine kochende Lösung von Chlorbaryum in geringem Ueberschuss hinzufügten (14 Ccm. Baryumchlorid 1:10 noch mehr mit H_2O verdünnt). Der Niederschlag, welcher sich rasch vollkommen absetzte, wurde sogleich viermal durch Decantation mit kaltem Wasser gewaschen, darauf sorgfältigst auf dem Filter mit heissem Wasser, bis das Waschwasser auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterliess, noch irgend welche Trübung mit Silbernitrat zeigte, und schliesslich nach der Bunsen'schen Methode[2]) im Platintiegel verascht und geglüht. Nach der Behandlung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure glühten wir das Baryumsulfat noch einmal bis zum constanten Gewicht. Dasselbe betrug 1,1815 Grm. = 40,31 % SO_3 (berechnet: 40,82 %). Das erhaltene Präparat war sehr schwach röthlich gefärbt; wir schmolzen es mit Soda zusammen und bestimmten in dem in Wasser unlöslichen Rückstande das Eisen durch zweimalige Fällung mit Ammon zu 0,0028 Grm.

II. 1,0072 Grm. Normalsalz wurden genau wie in I behandelt, nur war das Eisenoxydul vor der Fällung der Schwefelsäure durch Bromdampf zu Eisenoxyd oxydirt und das überschüssige Brom vollständig wieder vertrieben worden. Das geglühte, hell lachsfarbene Baryumsulfat wog 1,1679 Grm.

---

[1]) Um uns von der Reinheit unseres Präparates zu überzeugen, führten wir die folgenden drei Eisenbestimmungen davon aus:

a) 0,8756 Grm. des Salzes gaben, im Platintiegel geglüht unter Zuhülfenahme von starker Salpetersäure, 0,1783 Grm. Fe_2O_3 = 20,36 %.

b) 0,8166 Grm. brauchten zur Titration mit Kaliumpermanganat 20,81 Ccm. (1 Ccm. = 0,0056 Grm. Fe), entsprechend 0,16648 Grm. Fe_2O_3 = 20,39 %.

c) 1,0625 Grm. wurden nach der Oxydation einer zweimaligen Fällung mit Ammoniak unterworfen und gaben 0,2164 Grm. Fe_2O_3 = 20,36 %.

Im Mittel aller 3 Versuche sind 20,37 % erhalten worden (ber.: 20,41 %).

[2]) Ann. Chem. 148, 269; Z. anal. Chem. 8, 174 u. 19, 138.

= 39,81 % SO_3 (berechnet: 40,82 %); es enthielt 0,0124 Grm. Fe_2O_3.

III. 1,0164 Grm. Normalsalz wurden wie in I behandelt, indessen unter Anwendung der doppelten Mengen Wasser und Salzsäure und Abfiltration des Baryumsulfats erst nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit. Das geglühte, sehr schwach lachsfarben erscheinende Baryumsulfat wog 1,1962 Grm., entsprechend 40,41 % SO_3 (berechn.: 40,82 %), und schloss 0,0021 Grm. Fe_2O_3 ein.

IV. Eine Menge von 1,0780 Grm. Normalsalz wurde oxydirt und damit wie in II verfahren, jedoch mit dem Unterschiede, dass wir zur Lösung 100 Ccm. Wasser und zum Ansäuern 4 Ccm. Salzsäure verwandten, wie solches auch bei allen späteren Versuchen geschah. Die Abfiltration des Niederschlages erfolgte wiederum nach dem vollkommenen Erkalten der Lösung. Nach dem sorgfältigen Abgiessen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit, überschütteten wir nun denselben unmittelbar mit kochendem Wasser und sahen hierbei deutlich das Auftreten einer beträchtlich dunkleren Färbung des Baryumsulfats. Diese schon bekannte Erscheinung schreiben einzelne Chemiker einer Zustandsänderung der in dem Niederschlag eingeschlossenen Eisenverbindung zu, und um die vollkommene Richtigkeit der obigen Ansicht zu prüfen, unternahmen wir den folgenden vergleichenden Versuch. Zwei Cubikcentimeter des Hauptfiltrats wurden rasch mit 100 Ccm. siedendem Wasser vermischt und sofort bildete sich eine bräunliche Trübung von basischem Eisensalz, trotz der vorhandenen freien Säure. Es ist daher wohl wahrscheinlicher, die Ursache der beobachteten Dunklerfärbung in dem Nochvorhandensein einer kleinen Menge von Filtrat, als in dem Baryumsulfat direct zu suchen. Richtig aber ist, dass die eigenthümlich hellgelblich gefärbten Baryumniederschläge in heisser Flüssigkeit etwas intensiver, mehr citronengelb gefärbt erscheinen. Wäscht man das Baryumsulfat zunächst mit kaltem Wasser aus, um das noch in Lösung vorhandene Eisensalz möglichst zu entfernen, wie solches thatsächlich bei den ersten vorläufigen Versuchen unsererseits geschah (vergl. I und II), so wird damit eine besondere zufällige Beimengung von basischem Eisenchlorid sicher verhindert, und kochendes Wasser kann

nun ohne jeglichen Schaden zur Anwendung kommen.[1]) In diesem Versuche IV war also eine grössere Menge von Eisen in dem Baryumsulfat zu erwarten, was die Wägung auch bestätigte. Das geglühte, tiefrothe Baryumsulfat betrug 1,2192 Grm., entsprechend 38,83% SO_3 (berechnet: 40,82%). Das darin enthaltene Eisen wog 0,0190 Grm.

Die vorliegenden Versuche zeigen klar und deutlich, dass bei der Fällung der Schwefelsäure aus eisenhaltigen Lösungen unter den gewöhnlichen Verhältnissen stets mehr oder weniger Eisenverbindung gleichzeitig mit niedergerissen wird, und dass die Fällungen aus Eisenoxydlösungen zu schlechteren Resultaten führen als diejenigen aus einer Oxydullösung. Merkwürdiger Weise fielen alle Bestimmungen zu niedrig aus (vergl. 40,31%; 39,81%; 40,41% und 38,83% gegen 40,82%). Dass wir bei jedem Versuche sorgfältigst auf geringe Nachfällungen an Baryumsulfat in den längere Zeit aufbewahrten Filtraten richteten, bedarf wohl kaum der Erwähnung; unsere Vorsicht erwies sich indessen in der Regel als überflüssig.

An die vorstehenden Versuche schlossen wir zuvörderst drei Experimente zur Entscheidung der Frage, ob die Gegenwart organischer Säuren die Eisenmitfällung zu verhindern im Stande sei. Zu den wie früher mit Brom oxydirten Normalsalzlösungen wurde Citronensäure, Essigsäure, oder Ameisensäure, und zwar zu jedem Versuch 2 Grm. der betreffenden Säure, hinzugefügt. Die Resultate waren bezüglich wie folgt:

	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	$BaSO_4$	SO_3	Fe_2O_3	
				Gravimetr.	Volumetr.
V.	0,9844 (mit Citronensäure)	1,1415	39,80%	0,0120	0,0096
VI.	1,0236 (mit Essigsäure)	1,1635	39,01 „	0,0176	0,0160
VII.	0,9981 (mit Ameisensäure)	1,1368	39,10 „	0,0148	0,0134
		Berechnet:	40,82%		

[1]) Wie uns besondere Versuche lehrten, übt die Gegenwart selbst sehr reichlicher Mengen Salzsäure nur einen wenig verhindernden Einfluss auf das Mitreissen bestimmter Eisenmengen aus, was ja auch zahlreiche Erfahrungen Anderer bestätigten. Wir haben auf die Verwendung stark saurer Lösungen verzichtet, um die Verhältnisse nicht unnöthig zu compliciren, weil alsdann specielle Versuche über die Löslichkeit des Baryumsulfats in grösseren Mengen Salzsäure u. s. f. von uns ebenfalls angestellt werden mussten.

In dem Versuche mit Citronensäure war das Baryumsulfat nach dem ersten Glühen durch beigemengten Kohlenstoff fast schwarz gefärbt, nach der darauf folgenden Behandlung mit Schwefelsäure kam aber wieder der bekannte rothe Farbenton des Niederschlags zum Vorschein. Die erhaltenen Resultate der Versuche V bis VII lehrten uns eindringlich genug, dass die Gegenwart organischer Säuren keine Aussichten auf die Beseitigung der bestehenden Unregelmässigkeiten gewährte, so dass wir wieder zu einer Eisenoxydullösung als Grundlage zurückkehrten.

VIII. 0,9912 Grm. Normalsalz wurden in Wasser gelöst und mit metallischem Zink (0,82 Grm.) unter Zusatz von 10 Ccm. verdünnter Salzsäure behandelt. Nach einiger Zeit unterbrachen wir die Wasserstoffentwicklung, filtrirten die Zinkreste ab und nahmen die Fällung der Schwefelsäure bei Ausschluss aller Luft in einem Kohlensäurestrome vor. Erhalten wurden 1,1575 Grm. schwach röthlich gefärbtes Baryumsulfat, entsprechend 40,08% SO_3 (berechn.: 40,82%). Dieses Baryumsulfat enthielt neben einer sehr geringen Menge Eisenoxyd auch noch Zinkoxyd (0,0040 Grm.), und so erfuhren wir also durch unseren Versuch, dass Zink als Reductionsmittel für den im Auge gehabten Zweck nicht brauchbar sei. Eine Reihe specieller Reductionsversuche an Eisenchloridlösungen mit Natriumamalgam und metallischem Magnesium fielen wider Erwarten so unvollständig aus, dass wir uns gezwungen sahen, unseren ursprünglichen Plan, vorhandene Ferrisalze zu Ferroverbindungen zu reduciren und aus letzteren die Schwefelsäure zu fällen, ganz und gar aufzugeben. Reductionsversuche mit metallischem Aluminium anzustellen, hielten wir für völlig aussichtslos, da dasselbe mit dem Eisen chemisch zu verwandt ist und mit dem Baryumsulfat wohl in ähnlicher Weise wie dieses mitgerissen werden würde.

Zweite Versuchsreihe.

Um einen absolut sicher controlirbaren Ausgangspunkt zu gewinnen, begannen wir eine neue Reihe von Experimenten auf der im Nachfolgenden beschriebenen Grundlage. Es wurde zuvörderst eine chemisch reine Eisenchloridlösung bereitet durch

Auflösen von 56,1 Grm. feinen Clavierdrahts in Salzsäure, Oxydation der Lösung mit Chlorgas, Verdampfen derselben zur Trockne und schliessliche Verdünnung des Präparates zu einem Liter Flüssigkeit. Zu jedem Versuch wurde nun ein bestimmtes Volum Eisenchloridlösung mit einer gleichfalls abgemessenen Menge Normal-Schwefelsäure derart gemischt, dass annähernd die Verhältnisse des Eisens und Schwefels im Pyrit vorlagen. Zur Prüfung der Reinheit der angewandten Normal-Säure und um einen vergleichenden Maassstab zu besitzen, bestimmten wir zunächst den Schwefelsäuregehalt derselben für sich, ohne die gleichzeitige Anwesenheit von Eisen. In jedem Falle wurden 10 Ccm. der Säure (in einer Pipette bei 17,5° abgemessen) mit 100 Ccm. kochendem Wasser verdünnt und mit der früher genommenen Menge verdünnter Salzsäure (4 Ccm.) versetzt, worauf die Fällung mit einem kleinen Ueberschuss an Baryumchlorid (13,5 Ccm. 1 : 10) erfolgte. Der Niederschlag setzte sich sehr schön ab und war leicht auswaschbar.

Resultate A.

	$BaSO_4$	SO_3
VIII.	1,1607	0,3984
IX.	1,1612	0,3985
X.	1,1617	0,3987
XI.	1,1598	0,3981
erhalten im Mittel	1,1608	0,3984
berechnet	1,1634	0,3995.

Nun wurden fünf Versuche bei gleichzeitiger Gegenwart von 2,5 Ccm. unserer Eisenlösung genau unter den gleichen Bedingungen ausgeführt. Das gefallene Baryumsulfat war blassgelb, nach dem Glühen hellroth.

Resultate B.

	$BaSO_4$		
XII.	1,1183;		
XIII.	1,1150;		
XIV.	1,1157;		
XV.	1,1165;		
XVI.	1,1188;		
Im Mittel	1,1170	=	0,3833 SO_3;
Resultate A	1,1608	=	0,3984 SO_3;
Differenz	0,0438 weniger;		0,0151 weniger.

Eine Bestimmung des Eisenoxyds ergab bei XII = 0,0143 Grm. und bei XIII = 0,0145 Grm.

Die Resultate der zweiten Versuchsreihe im Verein mit denen der ersten zeigen ganz unzweideutig, dass der in der Methode liegende grobe Fehler in erster Linie eine Function des gleichzeitig vorhandenen Eisens sein muss, etwas geringer bei Ferrosalzen, als bei Ferriverbindungen, und weiter, dass der Procentgehalt der ermittelten Schwefelsäure stets um ungefähr $1^1/_2$ Procent (Ferri-Lösung vorausgesetzt) zu niedrig gefunden wird, und zwar um so niedriger, je eisenhaltiger das Baryumsulfat ausfällt. Der Verlust an Schwefelsäure konnte sich nur aus zwei Ursachen ableiten, einmal aus der Möglichkeit der Löslichkeit einer bestimmten Menge von Baryumsulfat unter den gegebenen Bedingungen und das andere Mal mit grösserer Wahrscheinlichkeit aus einem Verluste an Schwefelsäure bei der Operation des Glühens, oder auch aus beiden Ursachen zugleich.

XVII. Behufs Erforschung der ersteren Ursache wurde das Filtrat von Experiment XV zur Trockne gebracht (zum Schluss in einem Platintiegel) und mit etwa der sechsfachen Menge an reinem Natriumcarbonat vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze mit Wasser behandelt, der unlösliche Theil abfiltrirt und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat auf die Gegenwart von Schwefelsäure geprüft. Da Baryumchlorid nicht die geringste Trübung gab, wiederholten wir den Versuch noch einmal mit aller Sorgfalt bei dem Filtrate von Versuch XVI, wobei anstatt des Natriumcarbonats Kaliumcarbonat zur Anwendung kam, allein wiederum mit dem gleichen negativen Ergebniss.

XVIII. In einem weiteren Versuche wurde reines, aus 10 Ccm. Normal-Schwefelsäure gefälltes und höchst sauber durch Decantation gewaschenes Baryumsulfat längere Zeit mit einer heissen, ziemlich starken Lösung von Eisenchlorid behandelt, hierauf erst nach dem Erkalten abfiltrirt u. s. f. Das geglühte, tadellos weisse Baryumsulfat wog 1,1617 Grm. (vgl. Versuche VIII—XI), aus welcher Thatsache ebenfalls der Schluss gezogen werden darf, dass Baryumsulfat nicht löslich ist in kalten Ferri-Salzlösungen.

XIX. Ausser diesen drei quantitativen Versuchen, machten wir noch die folgende qualitative Probe. 1 Ccm. Zehntel-Normalschwefelsäure wurde in je zwei neben einander stehende Becher-

gläser gegeben, und deren Inhalt mit 100 Ccm. kochendem Wasser und etwas Salzsäure versetzt. In das eine Glas kamen nun 2,5 Ccm. der Eisenchloridlösung, worauf der Nachweis der Schwefelsäure in beiden Gefässen unter genau den gleichen Verhältnissen erfolgte. In der ersten eisenfreien Lösung trat im Verlauf von einer Minute ein reichlicher Niederschlag auf, während in der zweiten eisenchloridhaltigen Lösung innerhalb von 10 Minuten gar keine Trübung entstand und erst von da ab die Bildung eines deutlich krystallinischen Niederschlags begann. Nach vierstündigem Stehen war kein auffallender Unterschied mehr in den Mengenverhältnissen der beiden Niederschläge zu bemerken.

Der Schluss, zu welchem alle diese Versuche führten, war, dass Baryumsulfat zwar etwas löslich ist in heissen Eisenchloridlösungen, sich aber bei dem Erkalten der Flüssigkeiten so gut wie vollständig wieder ausscheidet. Mit der Löslichkeitsfrage des Baryumsulfats konnten mithin keinenfalls die Verluste bei unseren Schwefelsäurebestimmungen in Zusammenhang gebracht werden. In dem Bestreben, der zweiten möglichen Ursache des obwaltenden Fehlers auf die Spur zu kommen, unternahmen wir zunächst einige vorläufige Versuche, dahin zielend, das Eisen aus dem Baryumsulfat vor dessen Glühen zu entfernen.

XX. 10 Ccm. eisenhaltige Normal-Schwefelsäure wurden wie üblich gefällt, worauf wir den Niederschlag durch Decantation wuschen, sodann geraume Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium digerirten und nun mit sehr verdünnter Salzsäure behandelten, in der Hoffnung, dadurch das Eisen zu lösen. Allein wir hatten uns getäuscht, denn das Gewicht des geglühten, röthlich gefärbten Baryumsulfats betrug nur 1,1202 Grm. (vgl. XII—XVI) und enthielt 0,0125 Grm. Eisenoxyd, ein Beweis, dass das Ammoniumsulfat nur sehr oberflächlich eingewirkt hatte. Ein vergleichender Einwirkungsversuch mit Kaliumsulfid ergab kein besseres Resultat.

In dem weiteren Verlauf der Arbeit trat jetzt an uns die Frage heran, übt die Gegenwart des Eisenoxyds in dem Baryumsulfat bei Glühhitze eine chemische Contactwirkung aus, der Art, dass dadurch unter vorübergehender Bildung und Zersetzung von Ferrisulfat gewisse Verluste an Schwefelsäure ent-

stehen. In diesem Sinne sind die folgenden zwei Versuche unternommen worden.

XXI. 1,1598 Grm. Baryumsulfat (von XI) wurden in einem Platintiegel innig mit 0,0322 Grm. reinem Eisenoxyd gemischt, darauf geglüht und nach wiederholtem Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure nochmals stark und anhaltend geglüht. Das ursprüngliche Gewicht des Tiegels mit dem Gemisch betrug 23,0134 Grm., nach dem Glühen 23,0132 Grm.

XXII. In einem ganz analog durchgeführten Versuch mit der doppelten Menge Eisenoxyd nahm das Gewicht des Tiegels nicht um ein Zehntel eines Milligramms ab ($BaSO_4$ = 1,1266 Grm.; Fe_2O_3 = 0,0672 Grm. und Gewicht des Tiegels mit Inhalt vor und nach dem Glühen = 23,0118 Grm.). Auch durch Lackmuspapier liess sich kein kaustischer Baryt in dem Gemisch nachweisen.

Aus den obigen zwei Experimenten geht hervor, dass unter den hierbei eingehaltenen Bedingungen, welche freilich nicht genau die gleichen wie in unserem aufzuklärenden Falle sein können, Baryumsulfat bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisenoxyd, resp. Ferrisulfat in der Glühhitze keine Schwefelsäure verliert. Findet aber trotz alledem, veranlasst durch die chemische Beschaffenheit der mitgerissenen Ferriverbindung, ein Entweichen von Schwefelsäure statt? Eine Antwort auf diese Frage war noch nicht erfolgt.

Der sicheren Feststellung eines Verlustes beim Glühen unserer Niederschläge galt daher der Versuch XXIII. Wir fällten hier Baryumsulfat in der gewöhnlichen Weise bei Gegenwart von Eisenchlorid und sammelten den Niederschlag in einem Gooch'schen durchlöcherten Platintiegel, der sich bei richtig ausgeführter Fällung vorzüglich dazu eignet. Der ausgewaschene Niederschlag wurde nun im Luftbade bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet ($BaSO_4$ = 1,1758 Grm.) und nun erst unter Anwendung des Kapselverschlusses geglüht ($BaSO_4$ = 1,1287 Grm.). Dass wir es also in der That mit einem recht bedeutenden Glühverluste (0,0471 Grm.) zu thun hatten, war damit klar und zweifellos bewiesen. Der folgende Versuch

XXIV präcisirt noch schärfer die gewonnene bemerkenswerthe Thatsache. Die gewöhnliche Menge von eisenhaltigem Baryumsulfat wurde im Gooch'schen Tiegel gesam-

melt und bei 150°, 250°, über einer sehr niedrigen und darauf über einer etwas höheren Flamme getrocknet, zum Schluss endlich stark geglüht. Wir erhielten:

bei 150°	= 1,1688	Grm.	blassgelbes Baryumsulfat;
bei 250°	= 1,1671	„	„ „ „ ;
vielleicht bei 500°[1])	= 1,1450	„	lebhaft gelb gefärtes Sulfat;
vielleicht bei 700°	= 1,1389	„	röthliches Sulfat;
bei voller Gluth	= 1,1257	„	lachsrothes Sulfat.

So führte uns ein methodisches, den thatsächlichen Beobachtungen streng untergeordnetes Experimentiren zu unserem Haupt- und Schlussversuch

XXV, bestehend in einem directen Nachweis der muthmasslich entweichenden Schwefelsäure. — 2,19 Grm. unseres gelblichen, eisenhaltigen, bei 150° getrockneten Baryumsulfates wurden in einem Platinschiffchen im böhmischen Rohr allmählich bis zur hellen Rothgluth erhitzt und die entwickelten Dämpfe in einem mit Wasser gefüllten Kölbchen aufgefangen. Die ganze Operation erfolgte in einem getrockneten Luftstrome; der vorderste Theil der Glasröhre war zu einer rechtwinkelig umgebogenen Spitze ausgezogen und tauchte direct in die Vorlage. Zuerst machte sich ein unbedeutender Anflug von Wasser bemerklich, als aber die Hitze stieg, trat ein dicker Qualm von Schwefelsäuredämpfen auf, welche sich im Rohr zu öligen Tröpfchen verdichteten und von da in die Vorlage getrieben werden konnten. Das im Kölbchen befindliche Wasser reagirte auf Lackmuspapier stark sauer und gab mit Baryumchlorid dicke Niederschläge von in Salzsäure unlöslichem Baryumsulfat. Wir hielten es bei den grossen Mengen von Niederschlag mit Baryumchlorid für wirklich unnöthig, den Versuch noch einmal und zwar quantitativ auszuführen, weil voraussichtlich die Temperatur nicht hoch genug sein würde, alle Schwefelsäure sicher auszutreiben. Man kann den Versuch eine halbe Stunde andauern lassen, ohne dass die Dampfbildung aufhört, vollkommen entsprechend einer nur langsam fortschreitenden Dunklerfärbung des Präparates.

Damit war die Frage nach dem Grunde der Unregel-

[1]) Hier und bei der folgenden taxirten Temperatur genügte uns natürlich nur eine Wägung; im Uebrigen wurde immer bis zur Gewichtsconstanz gewogen.

keiten bei der Fällung der Schwefelsäure aus eisenhaltigen Flüssigkeiten in klarster und einfachster Weise gelöst. Es erübrigt nur noch am Schlusse unserer Arbeit den Versuch zu machen, für die erschlossene Thatsache eine zutreffende theoretische Erklärung zu geben. Es lässt sich unmittelbar annehmen, dass das Eisen als eine Doppelverbindung mit Baryum als Baryum-Ferrisulfat gefällt wird, welches wahrscheinlich ein Molekül fester gebundenes Wasser (sogen. Constitutionswasser) enthält, das selbst bei Temperaturen bis 250° nicht vollständig austreibbar ist. Das Salz selbst zersetzt sich nur sehr schwierig, nicht vollständig unter Hellrothglühhitze, ein Umstand, der mit die grossen Verschiedenheiten, welche viele Chemiker bei der Ausführung von Pyritanalysen beobachteten, zur Genüge erklärt, zumal bei Anwendung von Porzellantiegeln statt der Platintiegel; erhält man doch sogar im Gooch'schen Tiegel in Folge eben dieser Eigenschaft etwas zu hohe Resultate. Das schliessliche Endprodukt der Zersetzung des schwefelsauren Baryum-Eisenoxyds ist Baryumsulfat und Eisenoxyd. — Nicht ohne Interesse dürfte es sein, einmal zu sehen, wie die gefundenen Zahlen mit unserer Theorie im Einklang stehen. Die Gewichtsmenge Baryumsulfat, welche gefunden werden sollte, ist 1,1608 Grm. (VIII—XI), die aus eisenhaltiger Lösung aber erhaltene beträgt nur 1,1170 Grm. (XII—XVI), das sind 0,0438 Grm. weniger als die Theorie erfordert. Zieht man jetzt in Erwägung, dass dem Baryumsulfat durchschnittlich 0,0144 Grm. Eisenoxyd anhaften, so würde diese Quantität 0,0216 Grm. SO_3 in der Form von $Fe_2^{III}(SO_4)_3$ zu binden im Stande sein und so die äquivalente Menge von 0,0413 Grm. BaO vertreten, beziehungsweise dessen Ausscheidung als Baryumsulfat bei dem Zusatz des Chlorbaryums verhindern, entsprechend der Proportion:

$$Fe_2O_3 : 3SO_3 : 3BaO = 0{,}0144 : 0{,}0216 : 0{,}0413 \text{ Grm.}$$

Das endgültige Gewicht des so erhaltenden Baryumsulfats wird also sein gleich der theoretischen Menge, weniger dem nicht zur Fällung gelangten Baryt, minus der an das Eisenoxyd gebundenen und durch Glühen in die Luft getriebenen Schwefelsäure, plus dem mitgewogenen Eisenoxyd, oder in Zahlen ausgedrückt:

1,1608 Grm. — 0,0413 Grm. — 0,0216 Grm. + 0,0144 Grm. = 1,1123 Grm. $BaSO_4$ = 0,3819 Grm. SO_3.

Unser wirklich gefundenes Baryumsulfat war durchschnittlich 1,1170 Grm. = 0,3835 Grm. SO_3, eine Menge, welche nur um 0,0016 Grm. SO_3 (oder 0,0047 Grm. $BaSO_4$) mit der Berechnung differirt.

Unsere Versuche zeigen wohl unzweideutig und klar genug, dass bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen eine sichere Ermittelung der Schwefelsäure durch einfache Fällung derselben mit Baryumchlorid nicht möglich ist. Eine exacte und gewissenhafte Analyse, z. B. von Eisenvitriol, Normalsalz, Eisenalaun und anderen wichtigen Eisensulfaten erfordert daher eine Schmelzung der im Platintiegel getrockneten Substanz mit der 4—6 fachen Menge Natrium-, oder Kaliumcarbonat, Auslaugung der Schmelze mit Wasser und Bestimmung der Schwefelsäure in dem Eisenoxydfiltrate. Nicht gut anwendbar dagegen ist die vorausgehende Abscheidung des Eisens durch Ammoniak; selbst eine zweimalige Fällung damit genügt hier nicht, da auch alsdann noch der durchschnittliche Verlust an Schwefelsäure durch Bildung von basischem Eisensulfat bis zu 0,5% betragen kann. Für die genaue Analyse des Pyrits ist, wie unsere Versuche beweisen, die Soda-Salpeter-Schmelze von Fresenius die beste und einzig richtige Methode, das Lunge'sche Verfahren aber von rein wissenschaftlichem Standpunkte aus zu verwerfen, ebenso wie die wiederholt empfohlene Vorschrift, die Schwefelsäure in eisenhaltigen Lösungen durch eine Baryumchloridlung von bekanntem Gehalt zu titriren, weil ja in letzterem Falle das Eisen-Baryum-Doppelsulfat ebenfalls mitfällt und in Folge davon zu wenig Baryumchloridlösung gebraucht wird.[1])

[1]) Die Löslichkeit des Baryumsulfats in heissen Ferri-Lösungen sowie das Mitreissen von Eisen bei der Schwefelsäurefällung, war mir schon zur Zeit der Fresenius'schen Publicationen bekannt. Ich machte diese Beobachtungen bei der gelegentlichen Ausführung von Pyritanalysen, und es gelang mir damals wiederholt, Baryumsulfat aus heissen Eisenchloridlösungen in der Form kleiner seideglänzender Blättchen zu gewinnen. Die Schriften von Fresenius und Lunge veranlassten mich, den Gegenstand nicht weiter zu verfolgen. Da ich bereits mehrfach Pyritanalysen nach der Fresenius'schen Methode durch meine Schüler

Als nächsten Gegenstand der Untersuchung in der eingeschlagenen Richtung beabsichtigen wir das Studium der Mitfällung bestimmter, unter Umständen ganz erheblicher Mengen von Magnesia bei deren Trennung von Eisen durch Ammoniak, welche Thatsache dem einen von uns schon längst einer besonderen Beachtung werth schien. Derselbe hat gerade in der letzten Zeit einzelne ganz überraschende Fälle der Art beobachtet, und ist ein solcher bereits von E. Möller[1]) in dessen petrographischer Untersuchung einiger Gesteine der Rhön des Näheren beschrieben worden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

43. Die Oxydation der Erucasäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung;

von

Leo Urwanzoff.

Bei der Oxydation der Oel- und der Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung hat Alex. Saytzeff[2]) zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung der Dioxystearinsäure erhalten und somit zuerst die Befähigung

auszuführen Gelegenheit nahm, so möchte ich an dieser Stelle auf einen Umstand, welcher in den bezüglichen Abhandlungen nirgends zur Sprache kommt, die Aufmerksamkeit lenken, nämlich auf das mögliche Vorhandensein von etwas Platinchlorid in der Eisenlösung. Es ist fast unmöglich zu verhindern, dass die Soda-Salpeterschmelze die Tiegel etwas angreift. Soll daher die Eisenbestimmung genau ausfallen, so muss dessen salzsaure Lösung vorerst zur Ausfällung des Platins mit Schwefelwasserstoff behandelt werden; ich habe mitunter bis zu 0,5% Platin darin aufgefunden. Dass alle Schmelzen mit Soda, Kaliumcarbonat etc. nur über einer guten Berzelius-Lampe ausgeführt sichere Resultate geben, da durch die Gasflammen ganz bedeutende Mengen von Schwefelsäure in die Analysen gerathen, will ich hier nicht unerwähnt lassen. Jannasch.

[1]) Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1888, 1, 83.

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 300.

der einbasischen ungesättigten Säuren mit einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome, zwei Hydroxylgruppen zu addiren und sich in Dioxysäuren der gesättigten Reihe zu verwandeln, bewiesen.

In der Absicht, diese Methode zur Oxydation der, der Oelsäure homologen Säuren zu benutzen, unternahm ich, auf Vorschlag und unter Leitung des Hrn. Prof. Saytzeff, die Untersuchung der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Erucasäure in alkalischer Lösung.

Zur Reaction wurden auf 50 Grm. Erucasäure vom Schmelzpunkt 34° 50 Grm. Kaliumpermanganat, 15 Grm. Aetzkali und 3000 Grm. Wasser genommen. Die Erucasäure und Aetzkali wurden in eine grosse Porcellanschale gebracht, in 1000 Grm. Wasser aufgelöst; sodann wurde zu dieser Lösung Kaliumpermanganat, in 2000 Grm. Wasser gelöst, unter Abkühlen und unter sorgfältigem Umrühren hinzugegossen. Jede hinzugefügte Portion der Chamäleonlösung reagirte sofort mit der Erucasäure: die Flüssigkeit färbte sich erst grün, dann aber entfärbte sie sich, und aus der Lösung schied sich ein reichlicher Niederschlag von Mangansuperoxyd ab. Nachdem der ganze Vorrath der Chamäleonlösung zugefügt war, wurde das Gemisch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis zum anderen Tage stehen gelassen, darnach im Verlauf einiger Stunden bis zum Sieden erhitzt, der flüssige Theil vom Bodensatz abfiltrirt und letzterer sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure zu dem erkalteten und mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate, schied sich aus demselben ein reichlicher, flockiger Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und durch Auspressen zwischen Fliesspapier getrocknet wurde. Der Niederschlag wurde einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt, und die Krystalle, welche dabei ausfielen, abfiltrirt und nochmals auf dem Filter mit Aether ausgewaschen. Auf diese Weise wurden im Endresultate ca. 15 Grm. schneeweisse Krystalle, welche unter dem Mikroskope sich als in verschiedenen Richtungen gekreuzte Nadeln erwiesen, erhalten. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127° und der Erstarrungspunkt bei 115°. Die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,1074 Grm. der Subst. gaben 0,2814 Grm. CO_2 u. 0,1165 Grm. H_2O.
2. 0,1325 Grm. der Subst. gaben 0,3430 Grm. CO_2 u. 0,1420 Grm. H_2O.
3. 0,1065 Grm. der Subst. gaben 0,2760 Grm. CO_2 u. 0,1160 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{22}H_{44}O_4$:
C	71,45	70,60	70,67	70,97 %
H	12,03	11,90	12,10	11,83 „.

Aus diesen Resultaten der Analyse ergiebt sich, dass man der entstandenen Säure die Formel $C_{22}H_{44}O_4$, d. h. die der Dioxybehensäure zuschreiben muss.

Diese Zusammensetzung der Säure wird gleichfalls durch die Analyse mehrerer Salze bestätigt.

Die Salze dieser Säure wurden folgendermassen dargestellt: Das Natriumsalz durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung beim Erwärmen mit Soda und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol; alle übrigen Salze aber durch Fällung einer wässrigen Lösung des Natronsalzes, welcher etwas Alkohol hinzugefügt war, vermittelst einer Salzlösung der entsprechenden Metalle. Vor der Analyse wurden die Na-, Ca-, Ba-, Zn- und Cu-Salze bei 100°, das Silbersalz dagegen im Exsiccator getrocknet. Alle diese Analysen gaben folgende Resultate:

Natriumsalz.

1. 0,1500 Grm. des Salzes gaben 0,0265 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,2340 Grm. des Salzes gaben 0,0425 Grm. Na_2SO_4.
3. 0,6950 Grm. des Salzes gaben 0,1225 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{22}H_{43}O_4Na$:
Na	5,72	5,88	5,71	5,84 %.

Calciumsalz.

1. 0,7450 Grm. des Salzes gaben 0,1270 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,6970 Grm. des Salzes gaben 0,1215 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_{22}H_{43}O_4)_2Ca$:
Ca	5,02	5,12	5,12 %.

Baryumsalz.

1. 0,6290 Grm. des Salzes gaben 0,1675 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,3600 Grm. des Salzes gaben 0,0960 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_{22}H_{43}O_4)_2Ba$:
Ba	15,65	15,68	15,58 %.

Zinksalz.

0,4695 Grm. des Salzes gaben 0,0460 Grm. ZnO.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{22}H_{43}O_4)_2Zn$:
Zn	7,87	8,05 %

Kupfersalz.

0,5475 Grm. des Salzes gaben 0,0555 Grm. CuO.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{22}H_{43}O_4)_2Cu$:
Cu	8,08	7,82 %

Silbersalz.

0,3485 Grm. des Salzes gaben 0,0785 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{43}O_4Ag$:
Ag	22,52	22,54 %

Es geben also die Analysen der freien Säure, sowie die Bestimmung der Metalle in einigen ihrer Salze, Resultate, die keinen Zweifel darüber lassen, dass die untersuchte Säure die Zusammensetzung des Dioxybehensäure besitzt.

Monojodbehensäure und Reduction derselben zu Behensäure. Um die Natur der in Rede stehenden Säure schärfer zu beweisen, war es noch von Interesse, das Verhalten derselben gegen Jodwasserstoff zu untersuchen. Dabei wurde erwartet, dass man die Jodbehensäure erhalten werde, ganz wie Dioxystearinsäure durch Einwirkung desselben Agens die Monojodstearinsäure liefert.

In einem vermittelst eines Korks mit einer gasableitenden Röhre verbundenen Kolben wurde auf gewöhnliche Weise Dreifach-Jodphosphor bereitet, mit einer geringen Menge verdünnter Jodwasserstoffsäure übergossen, und dazu Dioxybehensäure gethan. Anfangs wurde der Inhalt des Kolbens eine Zeit lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrt, worauf er im Wasserbade ca. 5—6 Stunden erwärmt, und dabei der entweichende Jodwasserstoff in Wasser aufgefangen wurde. Nach dem Erhitzen wurde das Gemisch abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit Aether behandelt. Die abfiltrirte ätherische Lösung wurde in eine flache Schale gegossen, und der Aether anfänglich durch Abdampfen an der freien Luft bei gewöhnlicher Temperatur, sodann aber im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk entfernt.

Die Bestimmung des Jods, nach Carius' Methode, in dem erhaltenen Produkte, welches eine dickliche, bernsteinfarbige Flüssigkeit vorstellt, gab folgende Resultate.

0,1950 Grm. der Substanz gaben 0,0975 Grm. AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{43}JO_2$:
J 27,02	27,25 %.

Um die Monojodbehensäure zu Behensäure zu reduciren, wurde dieselbe in Weingeist gelöst, und zur Lösung rauchende Chlorwasserstoffsäure und feinkörniges Zink hinzugefügt. Die Reaction verlief erst bei gewöhnlicher Temperatur, danach wurde aber zu ihrer Beendigung Erwärmen im Wasserbade nothwendig. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und bis zum Sieden erwärmt; das dabei an die Oberfläche aufschwimmende Oel erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. Um den bei der Reaction gebildeten Behensäureäther zu zerlegen, wurde das krystallinische Produkt mit einer wässrigen Aetzkalilösung verseift, sodann die Säure wiederum durch Erhitzen mit Schwefelsäure frei gemacht. Die beim Erkalten erstarrende Säure wurde einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Das auf diese Art erlangte, recht gut krystallisirte Präparat schmolz bei 74°—76° und erstarrte bei 75°—73°.

Um die Zusammensetzung dieser Säure zu bestimmen, wurde das Natronsalz derselben dargestellt und nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen. Die Resultate waren folgende:

0,4365 Grm. des Salzes gaben 0,0835 Grm. Na_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{43}NaO_2$:
Na 6,19	6,35 %.

Dieses analytische Resultat und der Schmelzpunkt der Säure lassen keinen Zweifel darüber, dass die bei der Reduction erhaltene Säure wirklich die Behensäure vorstellt.

Es sprechen also alle oben beschriebene Resultate der Untersuchung dafür, dass bei der Oxydation der Erucasäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Dioxybensäure erhalten wird.

44. Oxydation der Ricinölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung;

von

W. Dieff.

In einer Mittheilung des 9. Bandes der „Monatshefte für Chemie", S. 475, ist von K. Hazura und A. Grüssner die Oxydation der Ricinölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung besprochen. Da ich mich mit demselben Gegenstande beschäftige, wie seiner Zeit vorläufig mitgetheilt worden[1]), und mir das Recht weiterer Forschungen sichern will, so fühle ich mich gezwungen, hier eine Beschreibung der Resultate meiner Untersuchungen zu geben, obwohl mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, die Arbeit vollständig zum Abschluss zu bringen.

Die Ricinölsäure verbindet sich, nach Mittheilungen Ulrich's[2]), direct mit 2 At. Brom, woraus man schliessen darf, dass sie zur Reihe der ungesättigten Säuren mit einer doppelten Bindung der Kohlenstoffatome gehört, ferner dass in derselben eine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden ist. Um das letztere genauer zu bestimmen, ging ich vor allem an die Untersuchung des Verhaltens der Ricinölsäure zu Essigsäureanhydrid. Für alle unten beschriebenen Versuche bediente ich mich einer nach dem Verfahren von Ad. Claus und Hassencamp[3]) dargestellten Ricinölsäure.

Acetylverbindungen der Ricinölsäure. 6 Grm. Ricinölsäure wurden mit 3 Grm. Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Tage lang auf 100° erhitzt, darauf der Inhalt der Röhre in eine Glasschale gegeben, und durch Erhitzen im Wasserbade das überschüssige Essigsäureanhydrid und die Essigsäure entfernt. Danach wurde das Präparat über CaO und H_2SO_4 im Exsiccator unter Evacuiren bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die darauf ausgeführten Analysen ergaben folgendes:

[1]) Ber. 20, 1211.
[2]) Z. Chem. 1867, S. 545.
[3]) Ber. 9, 1916.

1. 0,1540 Grm. der Subst. gaben 0,4005 Grm. CO_2 u. 0,1495 Grm. H_2O.
2. 0,1510 Grm. der Subst. gaben 0,3940 Grm. CO_2 u. 0,1510 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{33}(C_2H_3O)O_3$:
	1.	2.	
C	70,92	71,15	70,58 %
H	10,78	11,10	10,58 „.

Der erhaltene Ueberschuss von Kohlenstoff lässt sich zurückführen auf eine Beimengung freier Ricinölsäure oder deren Anhydrid, das sich möglicher Weise unter dem wasserentziehenden Einfluss des Essigsäureanhydrids bilden konnte. Die Acetylverbindung stellt eine farblose, syrupartige, in Aether und Alkohol lösliche Flüssigkeit dar. Zur Bestimmung der Essigsäureradicale und der Ricinölsäure in derselben verseifte ich sie mit Aetzbaryt. Zu dem Zwecke wurden 1,521 Grm. der Substanz mit 2 Grm. Aetzbaryt (die Theorie erfordert 0,9 Grm.), in 30 Grm. Wasser gelöst, behandelt, wobei das Gemisch in einen mit Rückflussflusskühler versehenen Kolben gebracht, und im Oelbade 2 Tage lang zum Kochen erhitzt wurde. Darauf wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen ricinölsauren Baryum abfiltrirt, und dasselbe mehrfach mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde, zur Entfernung des überschüssigen Aetzbaryts, mit Kohlensäure gesättigt, der entstandene Niederschlag von $BaCO_3$ entfernt, und die essigsaures Baryum enthaltende Flüssigkeit mit Schwefelsäure gefällt. Aus der Menge des erhaltenen $BaSO_4$ wurde die Anzahl der Essigsäureradicale berechnet. Das ricinölsaure Baryum wurde mit Salzsäure zersetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt, und im Exsiccator gut ausgetrocknet. Das Resultat dieser Bestimmung war folgendes:

1,521 Grm. der Substanz gaben 1,3525 Grm. Ricinölsäure und 0,4015 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,148154 Grm. CH_3CO.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{33}(C_2H_3O)O_3$:
C_2H_3O	9,74	12,65 %
$C_{18}H_{34}O_3$	88,90	87,35 „.

Der grössere Procentgehalt an Ricinölsäure im Vergleich zur Theorie bestätigt die oben erwähnte Voraussetzung der Anwesenheit von freier Säure, oder deren Anhydride in der Acetylverbindung, was selbstverständlich die Bestimmung der Essigsäureradicale beeinträchtigen musste. Dieser Versuch

beweist jedoch, dass die Ricinölsäure eine Acetylverbindung giebt, und folglich in ihr eine alkoholische Hydroxylgruppe enthalten ist.

Oxydation der Ricinölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Gestützt auf die von Alex. Saytzeff[1]) gefundenen Thatsachen bei der Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, war voraus zu sehen, dass auch bei der Oxydation der Ricinölsäure unter denselben Bedingungen eine Verbindung der letzteren mit zwei Hydroxylgruppen entstehen und auf diese Art Trioxystearinsäure gebildet werden müsste. Zur Oxydation von 100 Grm. Säure wurden 100 Grm. Kaliumpermanganat, 30 Grm. Aetzkali und 3000 Grm. Wasser verwandt. Das Aetzkali wurde in einer geräumigen Porzellanschale in 500 Grm. Wasser gelöst, und dann die Säure hineingegossen. Das Kaliumpermanganat wurde in 2500 Grm. Wasser gelöst und in kleinen Portionen zu der auf 0° abgekühlten Lösung des ricinölsauren Kalis unter fortwährendem Umrühren hinzugesetzt. Nachdem alle Chamäleonlösung zugefügt war, wurde das Gemisch 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, danach im Verlauf mehrerer Stunden bis zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Manganhyperoxyd wurde abfiltrirt und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen; dem erkalteten Filtrate wurde dann eine Lösung von Chlorcalcium hinzugefügt. Die ausgeschiedenen Calciumsalze der organischen Säuren wurden unter Erwärmen mit Alkohol behandelt, wobei ein Theil derselben in Lösung überging. Das ungelöste Kalksalz wurde mit H_2SO_4 zersetzt, die abgeschiedenen organischen Säuren auf einem Filter gesammelt, getrocknet und wiederholt mit Aether behandelt. Der in Aether unlösliche Theil wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, und die Gleichheit des Produktes durch den constanten Schmelzp., 137°—140°, und Erstarrungspunkt, 135°—130°, bestätigt. Die damit ausgeführten Analysen ergaben folgendes:

1. 0,2040 Grm. der Subst. gaben 0,4790 Grm. CO_2 u. 0,2035 Grm. H_2O.
2. 0,1920 Grm. der Subst. gaben 0,4540 Grm. CO_2 u. 0,1790 Grm. H_2O.

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 300.

3. 0,1435 Grm. der Subst. gaben 0,3445 Grm. CO_2 u. 0,1320 Grm. H_2O.
4. 0,1615 Grm. der Subst. gaben 0,3850 Grm. CO_2 u. 0,1575 Grm. H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{18}H_{36}O_5$:
C	64,02	64,48	65,47	65,01	65,06 %
H	11,08	10,35	10,22	10,84	10,84 „.

Für die durch die Formel $C_{18}H_{36}O_5$ ausgedrückte Zusammensetzung der Säure sprach auch noch die Untersuchung der aus der analysirten Säure dargestellten Salze. Diese Salze wurden auf folgende Art bereitet: Das Natriumsalz durch Sättigung der alkoholischen Säurelösung mit Na_2CO_3 und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol; alle übrigen Salze aber durch Fällung der schwach weingeistigen Lösung des Natriumsalzes. Vor der Analyse wurden die Na-, Ca- und Ba-Salze bei 100°, das Silbersalz dagegen im Exsiccator getrocknet.

Natriumsalz.

1. 0,3135 Grm. des Salzes gaben 0,0615 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,2840 Grm. des Salzes gaben 0,5550 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{35}NaO_5$:
Na	6,35	6,33	6,49 %.

Silbersalz.

1. 0,2325 Grm. des Salzes gaben 0,0560 Grm. Ag.
2. 0,2080 Grm. des Salzes gaben 0,0310 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{35}AgO_5$:
Ag	24,08	24,51	24,60 %.

Calciumsalz.

0,3550 Grm. des Salzes gaben 0,066 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{18}H_{35}O_5)_2Ca$:
Ca	5,79	5,69 %.

Baryumsalz.

0,2220 Grm. des Salzes gaben 0,0625 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{18}H_{35}O_5)_2Ba$:
Ba	16,50	17,14 %.

Die angeführten Resultate der Analysen obiger Salze beweisen, dass die gewonnene Säure einbasisch, d. h. in ihrer Zusammensetzung nur ein Carboxyl enthält, und folglich die übrigen drei Sauerstoffatome sich in der Säure in Form von alkoholischen Hydroxylgruppen befinden. Zur Prüfung dieser

Schlussfolgerung behandelte ich die Säure mit Essigsäureanhydrid genau ebenso wie oben angegeben. Die erhaltene Acetylverbindung, eine farblose, syrupartige, in Aether und Alkohol lösliche Flüssigkeit, ergab nach ausgeführter Analyse folgendes:

1. 0,1255 Grm. der Subst. gaben 0,2850 Grm. CO_2 u. 0,1095 Grm. H_2O.
2. 0,1575 Grm. der Subst. gaben 0,3590 Grm. CO_2 u. 0,1345 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{33}(C_2H_3O)_3O_5$:
	1.	2.	
C	61,93	62,16	62,88 %
H	9,69	9,48	9,17 „.

Die Verseifung des analysirten Produktes mit Aetzbaryt zur Bestimmung der in derselben befindlichen Säure und Essigsäureradicale erfolgte in oben angegebener Weise, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

1,577 Grm. der Substanz gaben 1,0610 Grm. der Säure u. 1,0960 Grm. $BaSO_4$ was 0,40451 Grm. CH_3CO entspricht.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_5(C_2H_3O)_3$:
C_2H_3O	25,65	28,16 %
$C_{18}H_{33}O_5$	67,28	71,83 „.

Der niedrigere Procentgehalt an Säure ist wahrscheinlich auf eine geringe Löslichkeit der Säure in Wasser zurückzuführen. Um diese Vermuthung zu prüfen, führte ich eine neue Verseifung mit titrirter Kalilauge folgendermassen aus:

0,905 Grm. der Acetylverbindung wurden im Laufe von 4 Stunden im Wasserbade mit 144,6 Ccm. Kalilauge (1 Ccm. = 0,00315 Grm. KHO) erhitzt und dann das überschüssige Aetzkali mit Oxalsäurelösung (1 Ccm. = 0,0022) neutralisirt, wozu 17,8 Ccm. genannter Lösung nöthig waren. Folglich erforderte die Verseifung 0,431104 Grm. Aetzkali, woraus 0,24735 Grm. C_2H_3O berechnet wurden.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_5(C_2H_3O)_3$:
C_2H_3O	27,34	28,16 %.

Die Resultate aller ausgeführten Versuche berechtigen also zur Annahme, dass das untersuchte Oxydationsprodukt der Ricinölsäure die Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_5$ besitzt, die rationelle Formel dagegen muss folgende sein: $C_{17}H_{32}(OH)_3COOH$.

Der Oxydationsprocess der Ricinölsäure mit Kaliumpermanganat verläuft also in alkalischer Lösung vollkommen analog der unter denselben Bedingungen ausgeführten Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure, d. h. ohne Spaltung der

Kohlenstoffkerne. Letzteres wird ferner dadurch bestätigt, dass die von mir gewonnene Jodverbindung, (dargestellt nach dem von Alex. Sayzeff[1]) angegebenen Verfahren für die Dioxystearinsäure) der zu untersuchenden Säure bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi Stearinsäure gab. Nach der Analogie mit der Dioxystearinsäure muss die von mir dargestellte Säure Trioxystearinsäure genannt werden. Die Trioxystearinsäure krystallisirt in farblosen Nadeln, die leicht löslich sind in heissem Alkohol, schwer dagegen in kaltem Alkohol, Aether und Wasser. Bei den Bestimmungen der Löslichkeit der Säure in 99,5 % Alkohol wurden folgende Resultate erhalten:

1. 14,0165 Grm, der alkoholischen bei 15° gesättigten Lösung enthielten 0,4925 Grm. der Säure.

2. 19,1760 Grm. der alkoholischen bei 15° gesättigten Lösung enthielten 0,578 Grm. der Säure. Folglich enthalten 100 Theile Lösung bei 16,5° 3,64 Theile, bei 15° 3,10 Theile der Säure. Bei der Löslichkeitsbestimmung in Aether (wasserfrei) wurde erhalten:

27,3485 Grm. der ätherischen bei 15° gesättigten Lösung gaben 0,1050 Grm. der Säure. Also enthielten 100 Theile derselben bei 15° 0,38 Theile Trioxystearinsäure.

Von den Derivaten der Trioxystearinsäure wurden ausser den beschriebenen noch der Aethyl- und Methyläther derselben dargestellt; da jedoch ersterer unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Flüssigkeit bildet, so unterlag vorläufig nur letzterer einer eingehenden Untersuchung. Der Methyläther wurde durch Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Trioxystearinsäure und Methylalkohol gewonnen. Der gebildete Aether wurde durch Wasser abgeschieden, mit letzterem gewaschen, getrocknet und schliesslich aus Aether umkrystallisirt. Er krystallisirt in sternförmigen Aggregaten, schmilzt und erstarrt bei 110°. Die Analyse ergab folgendes:

0,1260 Grm. der Substanz gaben 0,3030 Grm. CO_2 u. 0,1255 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_3(CH_3)$:
C	65,58	65,89 %
H	11,07	10,98 „

Die Löslichkeitsbestimmung gab folgendes Resultat:

8,6385 Grm. einer 99,5procent. alkoholischen, bei 21° gesättigten

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 308.

Lösung hinterliessen 0,6005 Hrm. Methyläther; folglich enthielten 100 Thle. bei 21° 6,95 Thle. Methyläther.

17,4725 Grm. einer ätherischen, bei 18° gesättigten Lösung gaben 0,1430 Grm. Methyläther; enthielten daher in 100 Thln. bei 18° 0,818 Thle. Methyläther.

Untersuchung des bei der Oxydation der Ricinölsäure unter genannten Bedingungen erhaltenen zweiten Produktes.

Bei oben erwähnter Behandlung der aus den Kalksalzen ausgeschiedenen Trioxystearinsäure durch Aether löste letzterer ziemlich bedeutende Mengen einer andern krystallinischen Substanz, die nach wiederholtem Umkrystalliren aus Aether bei 100°—114° schmolz. Die Analyse dieser Substanz lieferte folgendes Ergebniss:

1. 0,2190 Grm. der Subst. gaben 0,5170 Grm. CO_2 u. 0,2165 Grm. H_2O.
2. 0,1400 Grm. der Subst. gaben 0,3335 Grm. CO_2 u. 0,1320 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{36}O_5$:
	1.	2.	
C	64,39	64,96	65,06 %
H	10,98	10,47	10,84 „

Die Analyse der Salze dieses Produktes, welche analog oben erwähnten Salzen der Trioxystearinsäure dargestellt wurden, ergab Folgendes:

Natriumsalz.

0,8395 Grm. des Salzes gaben 0,1645 Grm. Na_2SO_4.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{35}O_5Na$:
Na	6,34	6,49 %.

Silbersalz.

0,2330 Grm. des Salzes gaben 0,0585 Grm. Ag.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{35}O_5Ag$:
Ag	25,10	24,60 %.

Baryumsalz.

0,3665 Grm. des Salzes gaben 0,1055 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden:		Berechnet für $(C_{18}H_{35}O_5)_2Ba$:
Ba	16,90	17,14 %.

Daraus geht hervor, dass auch dieses zweite Produkt der Oxydation der Ricinölsäure dieselbe Zusammensetzung wie die Trioxystearinsäure aufweist, folglich derselben isomer ist.

Gegenwärtig beschäftige ich mich ausser mit oben beschriebenen Trioxystearinsäuren mit der Untersuchung einer dritten bei der Oxydation der Ricinelaïdinsäure erhaltenen Säure; ich möchte mir das Recht vorbehalten, die erwähnten Studien fortzusetzen.

Notiz zu den zwei letzteren Arbeiten über die Oxydation der Eruca- und Ricinölsäure;

von

Alexander Saytzeff.

Zur vorliegenden Notiz sehe ich mich durch das ganz und gar nicht übliche Verhalten von K. Hazura und einigen anderen österreichischen Chemikern zu unseren Untersuchungen genöthigt. Zugleich will ich die Veröffentlichung der Arbeiten von L. Urwanzoff und W. Diëff, in Anbetracht der vor Kurzem im 9. Bande (S. 469 u. 475) der „Monatshefte für Chemie" erfolgten Mittheilungen von K. Hazura und A. Grüssner über die Oxydation der genannten Säuren nach derselben Methode, rechtfertigen.

Das Hinzutreten von Hydroxylgruppen zu den ungesättigten Säuren hat bekanntlich zuerst Kekulé 1880[1]) und zwar bei der Wiederholung der Untersuchungen von Tanatar[2]) über die Oxydation der Fumar- und Maleïnsäure durch Kaliumpermanganat beobachtet. Aus unseren und den neulich erschienenen sehr interessanten Untersuchungen von G. Wagner[3]) geht jedoch hervor, dass die wichtige Bedeutung dieser Reaction für die Untersuchung ungesättigter Säuren und überhaupt ungesättigter Verbindungen nicht die nöthige Würdigung gefunden hat, bis es mir 1885[4]), in einer Abhandlung über die Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure mit Kaliumpermanganat nachzuweisen gelang, dass diese Reaction auch einbasischen ungesättigten Säuren zukommt.

Als sich uns schon die Resultate dieser mit W. Ssyrneff gemeinschaftlich geführten Untersuchungen bestimmter gezeigt hatten, haben wir auch einige Versuche mit Leinölsäure unternommen und uns überzeugt, dass diese Säure, analog der Oelsäure, ebenfalls jene Reaction eingeht. Obwohl also schon 1884 mit der Thatsache bekannt, dass die Reaction des Kalium-

[1]) Ber. **13**, 2150 und **17**, 713.
[2]) Das. **12**, 2293 und **13**, 1383.
[3]) Das. **21**, 1230, 3343, 3347 u. 3356.
[4]) Dies. Journ. [2] **31**, 541 u. **33**, 300.

permanganats in alkalischer Lösung auch den ungesättigten Säuren anderer Ordnung, als der Oelsäure, zukommt, verschoben wir die Veröffentlichung dieser fragmentarischen Beobachtung, um zuerst verschiedene andere, ausgedehnte Untersuchungen zu beenden und zu ordnen, und hierauf die Reaction mit der Leinölsäure eingehend zu studiren. Letztere Untersuchung übernahm Alex. Reformatsky; zugleich beschäftigte sich W. Diëff in derselben Richtung mit Ricinölsäure. Dieselben machten über ihre Arbeiten keine vorläufige Mittheilung, weil sie überzeugt waren, dass dem allgemeinen Brauche zufolge ihr Untersuchungsgebiet von anderen Chemikern gemieden werde, da doch der allgemeine Charakter der in unserem Laboratorium vor sich gehenden Untersuchungen aus meiner Arbeit über die Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure durch Kaliumpermanganat bekannt sein musste. Sie hatten sich aber geirrt.

Bald nach der Veröffentlichung meiner Resultate über die Oxydation der Oelsäure erschienen von Bauer und Hazura[1]) eine Mittheilung über die Verwendung unserer Methode der Oxydation einbasischer ungesättigter Säuren an der flüssigen Hanfsäure.

Die Genannten hatten zwar die von ihnen erhaltenen Oxydationsprodukte nicht richtig bestimmt, somit den wahren Sinn der von ihnen angewandten Methode nicht begriffen, nichts desto weniger war aber durch die Veröffentlichung ihrer Arbeit das Untersuchungsgebiet von A. Reformatsky von ihnen betreten worden.

Hierdurch waren A. Reformatsky und W. Diëff natürlich gezwungen, über ihre Untersuchungen mit Leinöl- und Ricinölsäure eine vorläufige Mittheilung zu machen.[2]) In derselben geben sie kurz die Resultate ihrer Arbeit an, berichtigen dadurch die Beobachtungen von Bauer und Hazura und behalten sich auch fernerhin das Recht, die Oxydation der genannten Säuren zu untersuchen, vor.

Diese vorläufige Mittheilung hat Hazura (in der Folge allein und auch zusammen mit anderen Chemikern arbeitend) nicht abgehalten, seine Arbeiten in dieser Richtung fortzusetzen.

---

[1]) Mon. Chem. **7**, 216.

[2]) Ber. **20**, 1211.

Indem er angiebt, eine Gesetzmässigkeit in der Oxydation ungesättigter Säuren neu entdeckt zu haben (diese ist aber nur eine uncorrecte Umschreibung der von Kekulé und uns erbrachten Thatsachen), erweitert er sogar den Kreis seiner Untersuchungen und bemächtigt sich schliesslich ganz des von uns bearbeiteten Gebiets. Dass meine Behauptung durchaus nicht übertrieben ist, ersieht man aus Folgendem.

Trotz der oben angeführten Mittheilung von A. Reformatsky und W. Diëff und trotz meiner Notiz[1]) zu der Arbeit von R. Fittig hat Hazura noch kürzlich eine Untersuchung über die Oxydation von Eruca- und Ricinölsäure mit Kaliumpermanganat veröffentlicht und ausserdem angegeben, dass er sich das Recht, in dieser Richtung mit Brassidin-, Hypogäa-, Ricinelaïdin-, Sorbin-, Ricinstearol-, Undekol-, Myristol-, Palmitol- und Behenolsäure zu arbeiten, vorbehält.

Soll nun das Gebiet der ferneren Untersuchungen Hazura's gemieden und auch der Behauptung R. Fittig's[2]), welcher das Recht, mit der Oxydation der einfachsten ungesättigten Säuren der Fettsäurereihe zu arbeiten, für sich beansprucht, Rechnung getragen werden, so wäre es höchst interessant zu wissen, mit welchen ungesättigten Säuren wir uns beschäftigen dürfen?

Aus dem Angeführten erhellt zur Genüge, weshalb ich nochmals das Wort ergreife, um unser Recht in dieser Beziehung zu vertheidigen, ein Recht, welches uns von obengenannten Chemikern in sehr fragwürdiger Weise streitig gemacht wird; denn sie selber müssen zugeben, dass die Anregung zu den Arbeiten angegebener Art von unserem Laboratorium ausgegangen ist.

[1]) Ber. 21, 1648.
[2]) Das. 21, 1878.

Ueber das Betelöl;

von

J. Bertram und E. Gildemeister.

Die Betelblätter von *Piper Betle* (L.) werden im südlichen China und dem malayischen Archipel, gemischt mit Catechu und Kalk, ganz allgemein zum Kauen verwendet.

Sie verdanken ihren gewürzhaft brennenden Geschmack einem ätherischen Oel, dessen Zusammensetzung in jüngster Zeit von Eykman zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht wurde, deren Resultate derselbe auf der Naturforscherversammlung zu Köln, im Herbst 1888, in einem Vortrag bekannt gab. Eykman[1]) fand im Betelöl ein flüssiges Phenol, „Chavicol", welches nach ihm die Zusammensetzung $C_6H_4{}^{OH\ (1)}_{C_3H_5\ (4)}$ besitzt. Es ist also ein Paraoxyallylbenzol und isomer mit dem Anol.

Das Oel ist bereits früher im hiesigen Laboratorium oberflächlich untersucht worden. Es wurde darin ein Körper aufgefunden, welcher in seinen Eigenschaften und Reactionen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Phenol des Nelkenöls, dem Eugenol, zeigte, dass man geneigt war, es mit diesem für identisch zu halten.[2])

Da wir inzwischen in Besitz grösserer Mengen des Oels gelangt waren, hielten wir es für angezeigt, uns nochmals mit demselben zu beschäftigen und es einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Wir bemerken gleich hier, dass wir durch unsere Untersuchung zu einem ganz anderen Ergebniss gekommen sind, wie Eykman. Es muss zur Zeit dahin gestellt bleiben, ob diese Differenz auf eine Verschiedenheit der untersuchten Oele zurückzuführen ist, da Eykman das Destillat der frischen Blätter, wir dagegen dasjenige von getrockneten unter Händen hatten.

[1]) Chemiker Zeitung 1888 Nr. 81.

[2]) Handelsbericht von Schimmel & Co., October 1887.

Wir erhielten die Betelblätter durch die Vermittlung eines deutschen Apothekers in Bangkok (Siam). Dieselben ergaben eine Ausbeute von $^1/_2$ % Oel. Unser Betelöl stellt eine bräunliche Flüssigkeit von angenehmen gewürzhaftem Geruch dar. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,024 bei 15°. Es enthält etwa 70 % — 75 % eines Phenols, welches durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und Zersetzen der gebildeten Natriumverbindung mit Schwefelsäure von den übrigen Bestandtheilen getrennt werden kann.

So lange noch Verunreinigungen vorhanden sind, lässt sich das Phenol, selbst im Kohlensäurestrom, nicht ohne Zersetzung destilliren. Besseren Erfolg hatte eine Destillation im Vacuum. Der Siedepunkt liegt bei einem Druck von 12—13 Mm. zwischen 131° und 132°. Die durch Vacuum-Destillation gereinigte Substanz siedet bei gewöhnlichem Luftdruck nunmehr ohne bemerkenswerthe Zersetzung bei 254°—255° und hat ein specifisches Gewicht von 1,067 bei 15°.

Das reine Betelphenol ist eine ölartige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem und sehr anhaftendem Geruch, welcher von dem des Eugenols ganz verschieden ist. Wie dieses giebt es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung. Nur spielt die Farbe bei dem Betelphenol etwas mehr in's Grünliche. Die Elementaranalyse ergab folgendes:

1. 0,2033 Grm. Subst. gaben 0,5423 Grm. CO_2 u. 0,1352 Grm. H_2O.
2. 0,1638 Grm. Subst. gaben 0,4383 Grm. CO_2 u. 0,1112 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	73,17	72,74	72,95 %
H	7,32	7,38	7,54 „ .

Hierbei ist zu bemerken, dass bei 1. Substanz verwendet wurde, welche zweimal, bei 2. solche, welche dreimal der Destillation im Vacuum unterworfen worden war.

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich ist, liegt hier ein Körper vor, der dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Eugenol besitzt. Zum Vergleich stellten wir reines Eugenol aus Nelkenöl dar. Dasselbe siedet unter einem Druck von 12—13 Mm. zwischen 128° und 129° und hat ein specifisches

Gewicht von 1,072 bei 15°. Bei Luftdruck siedet das durch Vacuum-Destillation gereinigte Eugenol etwas höher, als gewöhnlich angegeben wird, nämlich bei 250°—251°. Hierbei scheint jedoch eine geringe Zersetzung stattzufinden, da das Uebergehende schwach gelblich gefärbt erscheint, während das im Vacuum destillirte Phenol ganz farblos ist.

Acetyl-Verbindung des Betelphenols.

25 Grm. des Phenols wurden mit 25 Grm. Essigsäureanhydrid und 12,5 Grm. Natriumacetat 2 Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde das Reactionsprodukt mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und abgehoben. Nach dem Verdunsten des Aethers destillirte das acetylirte Betelphenol zwischen 275° und 277° über, während es im Vacuum unter einem Druck von 11 Mm. bei 150° siedet. Im Kältegemisch erstarrt die Verbindung bei etwa −20° und fängt bei −5° wieder an zu schmelzen. Das entsprechende Derivat des Eugenols[1]) siedet bei 270°, erstarrt schon bei gewöhnlicher Temperatur und schmilzt bei 30°—31°.

Benzoyl-Verbindung des Betelphenols.

Dieser Körper entsteht leicht, wenn man das Betelphenol einige Zeit mit überschüssigem Benzoylchlorid am Rückflusskühler kocht. Das zuerst ölige Produkt wird nach kurzer Zeit fest und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Das Benzoyl-Betelphenol krystallisirt in dünnen Blättchen und schmilzt bei 49°—50°.

Das entsprechende Eugenolbenzoat ist von Cahours[2]) zuerst erhalten worden. Dasselbe schmilzt jedoch nicht, wie dieser angiebt zwischen 50° und 55°, sondern in ganz reinem Zustande bei 69°—70°, was auch schon früher von Tiemann und Kraaz[3]) beobachtet worden ist.

---

[1]) Tiemann u. Nagai, Ber. 10, 202.
[2]) Ann. Chem. 108, 321.
[3]) Ber. 15, 2067.

Zur leichteren Vergleichung diene folgende Zusammenstellung:

	Acetylverbindung	Benzoylverbindung
Eugenol: Siedep. 250°—251° bei 12—13 Mm. 128°—129°	Siedep. 270° Schmelzp. 30°—31°	Schmelzp. 69°—70°
Betelphenol: Siedep. 254°—255° bei 12—13 Mm. 131°—132°	Siedep. 275°—277° bei 11 Mm. 150° Schmelzp. ca. —5°	Schmelzp. 49°—50°

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass beide Körper nicht identisch, sondern isomer sind. Um einen Einblick in die Constitution des Betelphenols zu erlangen, schritten wir zur Oxydation der Acetylverbindung.

Oxydation der Acetylverbindung.

10 Grm. des reinen Acetats wurden in Wasser suspendirt, und zu dem Gemisch eine Lösung von 33 Grm. Kaliumpermanganat in 1300 Grm. Wasser, welcher 10 Grm. Eisessig zugesetzt waren, in kleinen Portionen hinzugefügt. Als die Reaction beendet war, wurde die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine röthliche Krystallmasse, welche nach dem Entfärben mit Thierkohle durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten wurde. Die Substanz stellte farblose, feine Nadeln oder Schuppen dar, je nachdem sie aus heisserer oder kälterer wässriger Lösung auskrystallisirt war. Ihr Schmelzpunkt lag bei 207°.

0,2022 Grm. Substanz gaben 0,4240 Grm. CO_2 u. 0,0850 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C	57,14	57,18 %
H	4,76	4,67 „

Die procentische Zusammensetzung stimmt also überein mit der von Tiemann und Nagai[1]) durch Oxydation des Aceteugenols gewonnenen Acetvanillinsäure ($C_{10}H_{10}O_5$), deren

[1]) Ber. 8, 1142.

Schmelzpunkt jedoch bei 142° liegt, während die isomere Acetisovanillinsäure, wie unsere Säure, bei 206°—207° schmilzt.

Zur Ueberführung der acetylirten Säure in die entsprechende Oxysäure, wurde dieselbe mit verdünnter Kalilauge kurze Zeit gekocht. Man erhält nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen weissen Krystallnadeln eine bei 250° schmelzende Substanz, welche sich in jeder Beziehung als identisch mit der Isovanillinsäure erwies.

	Acetoxysäure	Oxysäure
Eugenol	Schmelzp. 142° Acetvanillinsäure	Schmelzp. 207° Vanillinsäure
Betelphenol	Schmelzp. 207° Acetisovanillins.	Schmelzp. 250° Isovanillinsäure

Dem Eugenol entspricht die Vanillinsäure $C_6H_3\begin{matrix}COOH\,(1)\\OCH_3\,(3)\\OH\,(4)\end{matrix}$ (Metamethylprotocatechusäure), dem Betelphenol die Isovanillinsäure $C_6H_3\begin{matrix}COOH\,(1)\\OH\,(3)\\OCH_3\,(4)\end{matrix}$ (Paramethylprotocatechusäure). Wahrscheinlich beruht also die Isomerie der beiden Phenole darauf, dass in denselben Hydroxyl und Methoxyl ihre Plätze vertauscht haben. Demnach müsste dem Betelphenol die Zusammensetzung $C_6H_3\begin{matrix}C_3H_5\,(1)\\OH\,(3)\\OCH_3\,(4)\end{matrix}$ zukommen, während bekanntlich das Eugenol der Formel $C_6H_3\begin{matrix}C_3H_5\,(1)\\OCH_3\,(3)\\OH\,(4)\end{matrix}$ entspricht. Ist diese Annahme richtig, so muss der Methyläther des Betelphenols identisch sein mit dem Methyläther des Eugenols, vorausgesetzt, dass in beiden Phenolen die Structur der C_3H_5-Gruppe dieselbe ist.

Methyläther des Betelphenols.

Derselbe wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Kaliumverbindung des Phenols in methylalkoholischer Lösung

[1]) Matsmoto, Ber. 11, 130.

gewonnen. Der gebildete Aether siedete, nachdem er durch Schütteln mit Natronlauge von unverändertem Phenol befreit worden war, zwischen 247° und 248°.

Matsmoto[1]) giebt für reines Methyleugenol den Siedepunkt 244°—245° an. Zum Vergleiche stellten wir Methyleugenol aus reinem durch Vacuumdestillation gewonnenen Eugenol dar. Dasselbe siedete bei 11 Mm. Druck zwischen 128° und 129°, bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 248° und 249°. Zur weiteren Identificirung der beiden Methyläther wurden dieselben in der von Wassermann[2]) angegebenen Weise bromirt, wobei in beiden Fällen das in prächtigen Nadeln krystallisirende Tribromid entstand. Beide Verbindungen schmolzen nach dreimaligem Umkrystallisiren bei 78° bis 79°. Die Schmelzpunktsbestimmung wurde gleichzeitig an demselben Thermometer ausgeführt. Bei der Oxydation des Methylbetelphenols mit Kaliumpermanganat erhielten wir eine krystallinische Säure, welche nach dem Entfärben mit Thierkohle und mehrmaligem Umkrystallisiren bei 179° schmolz und auch in ihren sonstigen Eigenschaften vollständig mit der von Tiemann und Matsmoto durch Oxydation des Methyleugenols gewonnenen Dimethylprotocatechusäure übereinstimmt.

Somit dürfte wohl der Beweis für die vollkommene Identität des Methyläthers des Betelphenols mit dem Eugenolmethyläther erbracht sein.

Da nach den Forschungen Tiemann's und seiner Schüler das Eugenol Parahydroxymetamethoxyphenylallylen

$$\begin{matrix} CH_2 - CH = CH_2 & (1) \\ C_6H_3OCH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{matrix}$$

ist, so muss das Betelphenol nach den vorstehenden Ergebnissen unserer Untersuchung als Metahydroxyparamethoxy-

$$\begin{matrix} CH_2 - CH = CH_2 & (1) \\ \text{phenylallylen } C_6H_3OH & (3) \text{ aufgefasst werden. Mit} \\ OCH_3 & (4) \end{matrix}$$

Rücksicht auf die Beziehungen: Eugenol-Vanillinsäure, Betelphenol-Isovanillinsäure, waren wir geneigt, das letztere als Iso-

[1]) Ber. 11, 123.
[2]) Ber. 10, 236.

eugenol zu bezeichnen. Da jedoch mit diesem Namen bereits ein anderes Isomeres des Eugenols von der Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{matrix}(1)\ CH=CH-CH_3\\(3)\ OCH_3\\(4)\ OH\end{matrix}$$

belegt ist, so glaubten wir den Namen Betelphenol beibehalten zu müssen.

Der zweite Bestandtheil des Betelöls, welcher beim Ausschütteln desselben mit Kalilauge zurückbleibt, wurde, nachdem das Alkali durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser entfernt worden war, fractionirt. Unter 200° gingen nur wenige Tropfen über. Ein geringer Theil siedete zwischen 200° und 250°, während der Siedepunkt der Hauptmenge zwischen 250° und 275° lag. Diese Fraction ist von hellgelber Farbe und besitzt einen sehr angenehmen theeartigen Geruch. In einen Theil derselben wurde nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volum Aether, unter Abkühlen im Kältegemisch, Salzsäure eingeleitet. Nach mehrwöchentlichem Stehen in einer offenen Schale, schieden sich grosse, nadelförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Essigäther bei 117°—118° lag.

Ein Sesquiterpendihydrochlorid $C_{15}H_{24}2HCl$ von demselben Schmelzpunkt erhält man, wenn man die um 270° siedenden Bestandtheile des Cubebenöls[1]), des Sadebaumöls, des Patschoulyöls und anderer auf dieselbe Weise behandelt. Es ist also wahrscheinlich, dass im Betelöl dasselbe Sesquiterpen vorhanden ist, wie in den ebengenannten Oelen. Dieses Sesquiterpen scheint durchaus kein seltener Körper zu sein, sondern vielfach vorzukommen. So gelang es uns auch, ihn neuerdings unter den Bestandtheilen des Campheröls nachzuweisen.

Leipzig, im März 1889. Laboratorium der Fabrik ätherischer Oele von Schimmel & Co.

[1]) Wallach, Ann. Chem. 238, 80.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXIV. Zur Kenntniss des Carvols und der Carvacrolsulfonsäure;

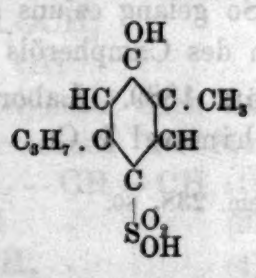
von

Ad. Claus und W. Fahrion.

Lässt man Carvol zu dem gleichen Gewicht conc. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 allmählich hinzufliessen, so tritt unter starker Erwärmung eine lebhafte Reaction ein, und es ist hierbei deutlich der stechende Geruch des Carvacrols wahrzunehmen. Die dicke rothe Reactionsmasse wurde nach mehrtägigem Stehen mit warmem Wasser aufgenommen, und die wässrige Lösung der Sulfonsäure von dem unveränderten Oel durch ein nasses Filter getrennt. Das Oel wurde in Aether gelöst und nach dem Entwässern und Abdunsten des letzteren der Destillation unterworfen. Es ging zwischen 220°—230° über: Ein Theil war in wässriger Natronlauge löslich und wurde, durch Salzsäure wieder daraus abgeschieden, leicht als Carvacrol bestimmt.

Die in der wässrigen Lösung enthaltene Säure charakterisirt sich als in jeder Hinsicht identisch mit der beim Sulfoniren des Carvacrols entstehenden

Carvacrol-p-sulfonsäure der Structur:



Sie krystallisirt namentlich leicht und schön aus verdünnter Schwefelsäure in grossen Tafeln oder platten Säulen, die dem monoklinen System angehören. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, leicht löslich in Alkohol und werden auch von Aether aufgenommen. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser,

sind durchaus luftbeständig und schmelzen in dieser Form bei 65°—69° (uncorr.) Bei weiterem Erhitzen erleiden sie Zersetzung, indem sie sich roth färben und den stechenden Geruch von Carvacrol entwickeln. Bei 100° ist die Zersetzung schon so bedeutend, dass von einer directen Wasserbestimmung durch Erwärmen keine Rede sein kann. Daher wurden die frisch bereiteten Krystalle, die ganz farblos und rein waren, lufttrocken der Verbrennung unterworfen und diese führte zu der Zusammensetzung:

$$C_{10}H_{14}SO_4 + 2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden: [1])		
		I.	II.	II.
C	45,11	44,94	45,2 %	—
H	6,76	6,84	6,6 „	—
S	12,03	12,23	11,96 „	12,07 %.

Auch Versuche, den Wassergehalt durch Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu bestimmen, führten nicht zum Ziel. Die Entwässerung erfolgt unter diesen Umständen sehr langsam, und dabei tritt nach einiger Zeit Rothfärbung ein. Die aus Carvol dargestellte Sulfonsäure hatte nach 5 Wochen 21,64 %, die aus Carvacrol dargestellte 20,66 % von ihrem Gewicht verloren, während sich für den Verlust von 2 Mol. Wasser, der oben gegebenen Formel entsprechend, nur 13,53 % berechnen. Die entwässerten Rückstände schmolzen bei 124°, resp. 119° (uncorr.): Beide waren tief dunkelroth.

Die im Folgenden kurz beschriebenen Untersuchungen sind sämmtlich doppelt: mit aus Carvol (II.), und andererseits (I.) mit aus Carvacrol dargestellter Sulfonsäure neben einander ausgeführt. Sie lassen an der Identität der beiden Säuren keinen Zweifel.

Was die Sulfonirung des Carvacrols anbetrifft, so sei hier nur erwähnt, dass, wenn man nicht besondere Vorsichtsmassregeln zur Einhaltung von niederer Temperatur etc. anwendet, man nur die eine Monosulfonsäure, wie unten bewiesen die p-Sulfonsäure, erhält. Ob beim Sulfoniren in niederer Temperatur — wie man wohl aus Analogie nach

[1]) I = Säure aus Carvacrol;
II = Säure aus Carvol.

dem Verhalten des Thymols erwarten könnte — auch o-Sulfonsäure gebildet wird und isolirt werden kann, darüber müssen Versuche entscheiden, die noch nicht ganz haben zum Abschluss gebracht werden können. Bis jetzt ist es uns nämlich nicht gelungen, die Carvacrol-o-sulfonsäure zu beobachten, oder auch nur Erscheinungen zu constatiren, die ein vorübergehendes Entstandensein derselben vermuthen liessen. Und danach scheint es ja in der That mit dem Carvacrol eben so zu stehen, wie mit dem m-Xylol, von dem sicher eine o-Sulfonsäure auf dem Wege der Sulfonirung nicht erhalten werden kann. Allein definitiv möchten wir diese Frage für das Carvacrol doch noch nicht entscheiden, ehe die Versuche mit demselhen nicht ebenso erschöpfend, wie die mit dem m-Xylol, durchgeführt sind. Verläuft der Sulfonirungsprocess des Carvacrols etwas lebhaft, so erhält man allerdings leicht noch eine zweite Säure, deren Barytsalz in feinen Wärzchen krystallisirt und sich durch seine geringere Löslichkeit in Wasser leicht von dem in grossen, glatten Nadeln anschiessenden Barytsalz der Carvacrol-p-sulfonsäure trennen lässt. Diese zweite Säure ist aber eine Disulfonsäure, welche man durch Sulfoniren des Carvacrols mit einem grösseren Ueberschuss von Schwefelsäure unter Umständen als einziges, wenigstens als Hauptprodukt erhalten kann, und deren Untersuchung ich noch fortsetzen lasse.

Salze der Carvacrol-p-sulfonsäure.

Kaliumsalz: $C_{10}H_{13}SO_4.K + H_2O$, ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und bildet feine, farblose Nadeln, die das Erhitzen bis zu 100° vertragen, ohne weitere Zersetzung zu erleiden.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}SO_4.K+H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O	6,29	5,94	6,41 %
	Für $C_{10}H_{13}SO_4.K$:		
K	14,55	14,24	14,41 %
S	11,94	12,17 %	—

Natriumsalz: $C_{10}H_{13}SO_4.Na + H_2O$, ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen feinen

Nadeln — auch aus Alkohol — welche, ohne tiefere Zersetzung zu erleiden, einige Zeit auf 100° erhitzt werden können. Doch gelingt es nicht, das Salz bei 100°, ohne dass zugleich Rothfärbung und weitere Zersetzung eintritt, vollständig zu entwässern. Bei den folgenden Wasserbestimmungen wurde das Trocknen vorsichtig bei 100° so lange fortgesetzt, bis schwache Rothfärbung einzutreten schien.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}SO_4.Na+H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O	6,67	3,31	4,27 %

Von denselben beiden Präparaten wurden zu gleicher Zeit mit zwei anderen Proben direct Natriumbestimmungen ausgeführt:

	Berechnet für $C_{10}H_{13}SO_4Na+H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Na	8,52	8,41	8,52 %.

Calciumsalz: $(C_{10}H_{13}SO_4)_2.Ca+5H_2O$, krystallisirt in schönen, glänzend weissen Nadeln, die sich schon unterhalb 100° zu zersetzen beginnen. Die Analysen der lufttrocknen Salze ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_4)_2.Ca+5H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Ca	6,8	6,5	6,55 %
S	10,8	11,05	10,84 „.

Baryumsalz: $(C_{10}H_{13}SO_4)_2.Ba+5H_2O$, krystallisirt in prachtvollen Nadeln, die sich gern rosettenförmig gruppiren. Das Salz zersetzt sich ebenfalls schon bei 90°. Die Analysen wurden daher auch mit lufttrockner Substanz ausgeführt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_4)_2.Ba+5H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	35,55	—	35,49 %
H	5,33	—	5,40 „
S	9,48	9,38 %	9,42 „ —9,38 %
Ba	20,02	19,95 „	19,99 „.

Bleisalz: $(C_{10}H_{13}SO_4)_2.Pb+5H_2O$, krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln, die in Wasser etwas schwerer löslich sind und beim Trocknen schon unter 100° sich zersetzen.

	Berechnet für $(C_{10}H_{19}SO_4)_2 . Pb + 5H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Pb	27,03	27,17	27,03 %
S	8,51	—	8,82 „ .

Das Chlorid der Carvacrolsulfonsäure bildet ein dickflüssiges, rothbraunes Oel, das unter keinen Umständen zum Krystallisiren zu bringen ist. Durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische, oder Chloroform-Lösung erhält man das Amid als eine braune, in Aether und Benzol unlösliche, in Chloroform nur sehr wenig lösliche Masse, die mit kochendem Wasser eine nichtfiltrirbare Emulsion liefert, und aus alkoholischer Lösung wieder in derselben unhandlichen Form herauskommt.

Durch Oxydationsmittel, am besten durch Chromsäure — aber auch durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung, wie selbst durch Salpetersäure — geht die Carvacrol-p-sulfonsäure in Thymochinon über, und damit ist die Parastellung der Sulfongruppe zum Hydroxyl unwiderleglich nachgewiesen. Wenn man je in einem Process nur kleine Mengen der Sulfonsäure auf einmal vorsichtig mit der berechneten Menge Kaliumchromat und Schwefelsäure oxydirt, dann sind die Ausbeuten an Thymochinon recht befriedigende und man kann sich dieses Chinon auf diese Weise leicht rein (Schmelzp. 45°—46°) herstellen: Auch in dieser Reaction verhält sich die aus Carvol erhaltene Sulfonsäure aufs genaueste ebenso.

Nach den bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Carvol gemachten Erfahrungen, schien es von Wichtigkeit, festzustellen, ob auch bei andern Reactionen ebenso leicht die Umlagerung unter Bildung eines Derivates des Carvacrols eintritt. Zunächst versuchten wir die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat auf Carvol, um zu sehen, ob auf diese Weise etwa Carvacrolacetat erhalten würde. Nachdem das Gemisch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht war, wurde es in Wasser gegossen, und das dabei abgeschiedene Oel der Destillation unterworfen. Es entwichen zunächst Ströme von Essigsäure und über 220° destillirte nur unverändertes Carvol, ohne dass eine Spur von Carvacrol

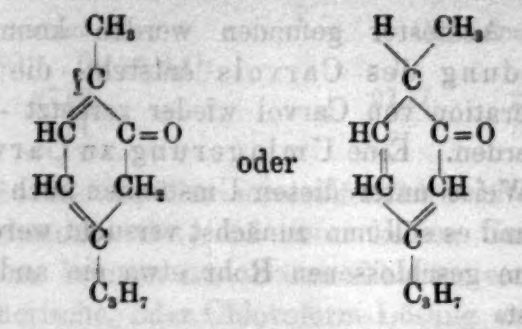
oder dessen Acetester gefunden werden konnte. Ob eine Acetverbindung des Carvols entsteht, die sich nachher unter Regeneration von Carvol wieder zersetzt — muss noch untersucht werden. Eine Umlagerung zu Carvacrol findet auffallender Weise unter diesen Umständen auch nicht spurenweise statt, und es soll nun zunächst versucht werden, ob durch Einwirkung im geschlossenen Rohr etwa ein anderes Resultat zu erzielen ist.

Den Acetester des Carvacrols, den ich in der Literatur nur einmal erwähnt[1]), aber nicht beschrieben finde, erhält man leicht durch mehrstündiges Kochen von Carvacrol mit Acetanhydrid unter Zusatz einiger Stücke frisch geschmolzenen Natriumacetats. Er ist ein dickflüssiges, schwachgelbes Oel von nicht unangenehmen Geruch, welches bei 244°—245° (uncorr.) siedet.

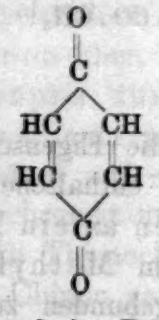
	Ber. f. $C_{10}H_{13}O.CO.CH_3$:	Gefunden:
C	75,0	74,84 %
H	8,33	8,45 „.

Dass dem Carvol die Eigenschaften eines Ketons zustehen, dass das in ihm enthaltene Sauerstoffatom daher mit seinen beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom, und zwar an ein gegenüber dem Methyl orthoständiges Benzolkohlenstoffatom gebunden zu betrachten ist, darüber wird man nach unsern heutigen Kenntnissen kaum in Zweifel sein können; in Betreff des zweiten Kohlenstoffatoms aber, welches als nur mehr mit zwei Valenzen im Benzolkern gebunden oder — vielleicht correcter gesagt — als mit einer Valenz aus dem Benzolkern gelöst anzunehmen ist, gehen die Ansichten auseinander. Und bis zu einem gewissen Grad wird heute die Entscheidung in dieser Frage mit der Entscheidung in der allgemeinen Frage nach der Constitution des Benzols direct zusammenhängen. Die Anhänger der Kekulé'schen Benzolformel wenigstens werden gezwungen sein, a priori und unbedingt die Orthoständigkeit der beiden in Betracht kommenden, nunmehr zweifach im Benzolsechseck gebundenen Kohlenstoffatome anzunehmen. Sie können nur zwischen den beiden Formeln für das Carvol:

[1]) Ber. 8, 71.

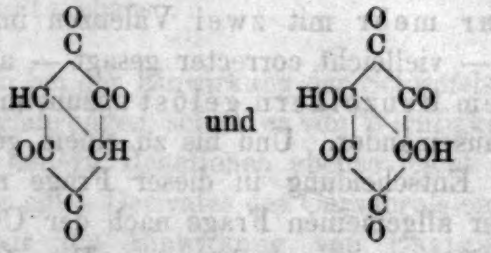


wählen, wenn sie sich nicht zu Consequenzen gedrängt sehen wollen, die den Grundgedanken der Kekulé'schen Formel geradezu illusorisch erscheinen lassen. Das Letztere ist nun freilich für jeden objectiven Beurtheiler unseres Erachtens bereits eingetreten, sobald man das Chinon als Paradiketon des Benzols anerkennt und ihm die, von Kekulé selbst adoptirte Structurformel beilegt:



;

Für das Dichinon und das Dioxydichinon etc. folgen dann mit nothwendiger Consequenz die Formeln:



Und diese einzige kurze Betrachtung wird wohl genügen, um zu beweisen, wie wenig begründet das „Bedünken"[1]) ist, als ob die Claus'sche Diagonalformel keine nennenswerthen Verschiedenheiten von der Kekulé'schen Formel aufweise. Dass die Diagonalformel die Kekulé'sche

[1]) Siehe Ber. 22, 494.

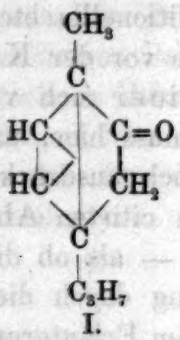
Formel als einen speciellen Fall in sich einschliesst, dass sie in gewissen Fällen also nahezu das Gleiche wie die letztere ausdrückt, dürfte von Claus[1]) doch deutlich genug ausgesprochen sein; es trifft dies allemal zu, wenn es sich nur um die Bindungsverhältnisse zu einander in Orthostellung stehender Kohlenstoffatome handelt: Sobald aber die Beziehungen der Para- und Meta-Stellungen in Betracht kommen, dann bietet die Claus'sche Diagonalformel offenbar nicht nur nennenswerthe Unterschiede, sondern für die Erklärung gewisser, namentlich additioneller etc. Vorgänge so ins Auge springende Vortheile vor der Kekulé'schen Formel, dass ein jeder Streit dawider sich von selbst schon legen wird. Nur das Eine muss hier, um Missverständnisse nicht entstehen zu lassen, noch ausdrücklich betont werden, dass nämlich die in der oben citirten Abhandlung[2]) gleichfalls angedeutete Unterstellung — als ob die Diagonalformel in ihrer ursprünglichen Auffassung durch die kürzlich von dem Einen von uns an sie geknüpften Erläuterungen irgendwie eine Aenderung in ihrer Form erfahren hätte — durchaus jeder Begründung entbehrt. Der Begriff der centralen Bindung, der der Diagonalformel von vornherein zu Grunde lag, hat sich im Laufe der Jahre, unsern Kenntnissen und den Forderungen der Wissenschaft entsprechend, entwickelt und geklärt; — wäre er dazu nicht fähig gewesen, so würde er seine wissenschaftliche Berechtigung verloren haben — aber der Diagonalformel ist damit entfernt nicht eine neue Form gegeben, die man mit ihrer ursprünglichen Auffassung in Gegensatz setzen dürfte!

Um auf die Constitution des Carvols zurückzukommen, so liegt bekanntlich bis heute kein einziger experimenteller Beweis dafür vor, dass die beiden im Kern nur mit zwei Valenzen gebundenen Kohlenstoffatome orthoständig zu einander sind, wie es die beiden oben gegebenen Formeln involviren, welche sich aus der Kekulé'schen Benzolconstruction allein in ungezwungener Weise ableiten. Natürlich genügt die Diagonalformel mit centraler Bindung

---

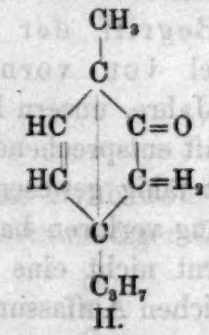
[1]) Dies. Journ. [2] 37, 462.
[2]) Ber. 22, 494.

für den Fall, dass die Orthoständigkeit der betreffenden Kohlenstoffatome nachgewiesen wird, allen Anforderungen ebenso gut, wie das Kekulé'sche Schema; ja sie lässt sogar für beide dann ableitbare Constructionen noch je zwei weitere Möglichkeiten zu, von denen es zunächst immer noch zweifelhaft wäre, ob nicht gerade eine der nach Kekulé'schen Schema nicht ableitbaren Formen die den Thatsachen entsprechende ist. Die folgenden Schemata werden das ohne Weiteres erläutern. Die Atombindung:

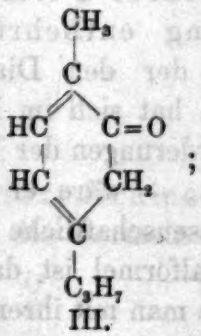


I.

giebt die zwei Möglichkeiten [1]):



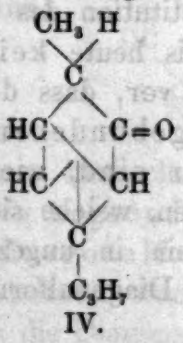
und



;

II. III.

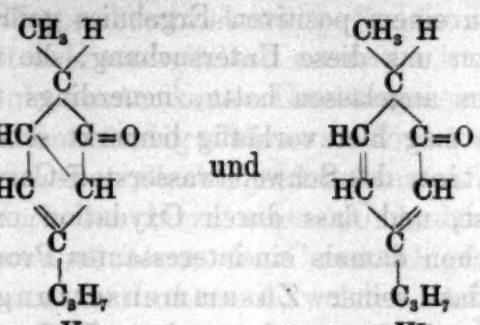
und ebenso führt die Atombindung:



IV.

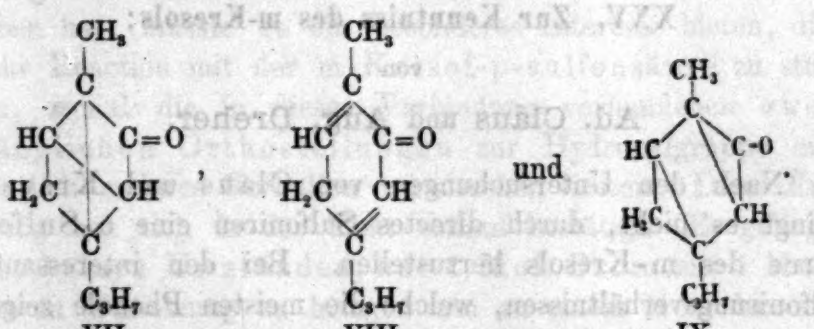
[1]) Dabei ist von der Möglichkeit der Auflösung zu Metabindungen abgesehen.

zu den zwei Möglichkeiten:



V. VI.

Wird für das Carvol nachgewiesen, dass die beiden im Kern nur mehr zweifach gebundenen Kohlenstoffatome in Parastellung stehen, so ist die Erklärung durch die Diagonalformel gleich einfach. Die folgenden drei Bindungsformen leiten sich ohne Weiteres ab:



VII. VIII. IX.

Man hat bis jetzt als wesentliches Argument zur Entscheidung für die eine oder andere Carvolformel nur die eine Thatsache anführen können, dass das Carvol optisch activ ist: Man muss also in seiner Constitutionsformel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom voraussetzen. Nun dieser Bedingung entsprechen von den oben aus der Diagonalformel abgeleiteten Schemata nicht weniger als sechs: nämlich I, II, IV, V, VI und VII.

Um der Lösung der Frage nach der Constitution des Carvols näher zu treten, hatten wir schon vor mehreren Jahren die merkwürdiger Weise noch gar nicht näher untersuchte

Schwefelwasserstoffverbindung des Carvols

(Schmelzp. 210°—211°) (uncorr.) eingehender zu studiren be-

gonnen. Leider mussten damals unsere Versuche unterbrochen werden, ohne zu einem positiven Ergebniss geführt zu haben. Da der Eine von uns diese Untersuchung, die sich durchaus nicht aussichtslos angelassen hatte, neuerdings wieder aufgenommen hat, so mag hier vorläufig bemerkt sein, dass besonders die Oxydation des Schwefelwasserstoff-Carvols dabei ins Auge gefasst ist, und dass durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure schon damals ein interessantes Produkt erhalten worden war, das seiner Zusammensetzung nach einer Dioxyhydrophtalsäure nahe steht. Hoffentlich kann in Bälde Näheres darüber berichtet werden.

XXV. Zur Kenntniss des m-Kresols;

von

Ad. Claus und **Aug. Dreher.**

Nach den Untersuchungen von Claus und Krauss[1]) gelingt es nicht, durch directes Sulfoniren eine o-Sulfonsäure des m-Kresols herzustellen. Bei den interessanten Sulfonirungsverhältnissen, welche die meisten Phenole zeigen, schien es uns nicht überflüssig, unter Anwendung aller denkbaren Vorsichtsmassregeln, die einer Wiederumlagerung etwa zuerst entstandener o-Verbindung vorzubeugen geeignet sein können, die Versuche zu wiederholen.[2]) Wir wählten dazu für diese Versuche, da es ja doch entschieden hauptsächlich auf die Einhaltung einer niederen Temperatur ankommt, kalte Wintertage, brachten die mit Kältemischung gekühlten Ingredientien in kleinen Mengen so zusammen, führten überhaupt alle Operationen bis zur Krystallisation des Baryumsalzes so aus, dass sicher die Temperatur von 0° keinmal überschritten wurde. Die erhaltenen Baryumsalzlösungen wurden im Exsiccator zur Krystallisation gebracht, (sie konnten aber auch gekocht werden, ohne Baryumsulfat abzuscheiden) —

[1]) Ber. 22, 3089.
[2]) Das. S. 3094.

keinmal wurde auch nur eine Spur einer andern Säure, als der früher beschriebenen p-Sulfonsäure erhalten; so dass es jetzt wohl unzweifelhaft constatirt ist, dass m-Kresol beim Sulfoniren unter keinen Umständen eine zur Hydroxylgruppe orthoständige Monosulfonsäure bildet. Für das Carvacrol scheinen die bis jetzt bekannten Thatsachen auf das gleiche Verhalten hinzuweisen: Und das ist allerdings recht bemerkenswerth, denn das Carvacrol gehört als propylirtes Derivat zum Orthokresol, welches letztere verhältnissmässig leicht in Orthostellung sulfonirt wird; während umgekehrt das Thymol, als propylirter Abkömmling des Metakresols, im Gegensatz zu seiner Muttersubstanz eine, wenn auch wenig beständige, o-Sulfonsäure bildet.

Den eleganten Resultaten gegenüber, welche die Einwirkung von Brom auf die Sulfonsäuren[1]) des o-Kresols ergeben hat, musste es ein besonderes Interesse bieten, die gleiche Reaction mit der m-Kresol-p-sulfonsäure zu studiren, zumal die in dieser Verbindung vorhandenen zwei zugänglichen Orthostellungen zur Hydroxylgruppe ein wesentlich anderes Verhalten voraussehen liessen. Diese Erwartung hat sich in der That vollauf bestätigt. Es gelingt unter keinen Umständen, nur 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Säure in Umsetzung zu bringen und zu einem Monobromderivat zu gelangen: Immer wirken wenigstens 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure ein, und zwar je nach Umständen bald vorwiegend, bald in geringerem Grad unter gleichzeitiger Eliminirung des Sulfonrestes durch Brom. Man erhält demnach als Reactionsprodukte stets einerseits ein Gemenge von gebromten m-Kresolen, andererseits Dibromkresolsulfonsäure und, wenn man nicht mehr als 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure anwendet — und das ist rathsam, weil sonst die Ausbeute an Dibromsulfonsäure zu gering wird —, immer auch einen Theil der angewandten Säure unverändert wieder.

Was zunächst das Gemenge der Bromkresole anbetrifft, so wird dasselbe leicht so weit rein erhalten durch Ausschütteln der sauren Reactionsflüssigkeiten mit Aether, oder besser mit Chloroform; und zwar ist es, wenn es sich um die Gewinnung

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 334.

dieses Produktes handelt, gleichgültig, welches Salz zur Reaction genommen wird. Wir haben uns mit der eingehenderen Untersuchung dieses Produktes nicht lange aufzuhalten gebraucht, da uns nicht nur ähnliche Produkte aus verschiedenen früheren Arbeiten mit Kresolen bekannt waren, sondern ein ganz gleiches Gemenge[1]) aus der ersten Untersuchung über die m-Kresol-p-sulfonsäure vorlag, welches durch Einwirkung von Phosphorbromid auf diese Säure erhalten war. Eigenthümlich ist, dass, auch wenn man ganz verschiedene Mengen Brom, (z. B. $^1/_2$ Mol. oder 2 Mol.) für die Einwirkung nimmt, die Zusammensetzung dieses Gemisches fast genau die gleiche bleibt: Der Schmelzpunkt schwankt von 76°—78°, und der Bromgehalt wurde für eine ganze Reihe von Präparaten immer zwischen 66%—67% gefunden. Erst wenn über 3 Mol. Brom zur Anwendung kommen, erhält man reines Tribromkresol.

Zur Gewinnung der

Diorthodibrom-m-kresol-p-sulfonsäure:

fanden wir nach vielen Versuchen das folgende Verfahren[2]) am vortheilhaftesten: 20 Grm. p-sulfonsaures Kali werden in 600 Grm. Wasser gelöst, und in diese Lösung tropfenweise die Lösung von 26 Grm. (2 Mol.) Brom in Eisessig unter beständigem Umschütteln eingetragen.

Bei der Reaction trübt sich die Lösung milchig, das Brom verschwindet bei gutem Umschütteln fast sofort und das Kalisalz der gebromten Sulfonsäure fällt, feinvertheilt, in glänzenden, weissen Nädelchen aus. Sobald dieser Punkt eintritt, erhitzt man zum Kochen. Das Kalisalz löst sich vollständig, während das in geringer Menge gebildete Bromkresol in öligen Tropfen

[1]) A. a. O. S. 3092.

[2]) Ausführlichere Angaben und Begründungen finden sich: Aug. Dreher, Inaug.-Dissertation, Freiburg i. B. 1888.

am Boden des Gefässes haftet. Man filtrirt jetzt heiss ab und erhält nach dem Erkalten prachtvolle schneeweisse, glänzende Nadeln vom Kalisalz der gebromten Sulfonsäure, welche meist zu kugelförmigen Aggregaten sich gruppiren.

Aus der Mutterlauge erhält man durch geeignetes Weitereindampfen eine zweite Krystallfraction des Kalisalzes, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht rein erhalten wird.

Auf diese Weise werden 26 Grm. des Kaliumsalzes aus 20 Grm. als Ausbeute erhalten.

Zur Darstellung der freien Dibromsulfonsäure haben wir das Baryumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure schadet dabei nicht, da die Säure in kaltem Wasser nicht so leicht löslich ist. Sie krystallisirt daraus in Form von weissen, glänzenden Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Ber. f. $C_7H_6Br_2SO_4 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,9	5,1 %.

In heissem Wasser sind die Krystalle leicht löslich; kaum löslich sind sie in Alkohol, unlöslich in Aether. An der Luft beständig, zerfliessen sie auch nicht beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser, sondern schmelzen erst nach Verlust desselben bei 140° (uncorr.) Die Analyse der entwässerten Säure hatte folgendes Ergebniss.

	Berechnet:	Gefunden:
C	24,27	24,3 %
H	1,73	1,9 „.

Von den Salzen der Dibromkresolsulfonsäure ist das Kaliumsalz: $C_7H_5Br_2SO_4.K + H_2O$, durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; es wurde schon oben beschrieben. Für das bei 115° entwässerte Salz liess die Analyse folgende Werthe finden:

	Berechnet:	Gefunden:
K	10,1	9,9 %
Br	41,7	41,7 „.

Baryumsalz: $(C_7H_5Br_2SO_4)_2.Ba + H_2O$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, kann aus dem Kaliumsalz durch Fällen der concentrirten, kalten Lösung mit Chlorbaryum gefällt werden und krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, schneeweissen, glänzenden Nädelchen oder Blättchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,1	2,4 %
Für $(C_7H_5Br_2SO_4)_2 . Ba$:		
Ba	16,5	16,4 %.

Kupfersalz: $(C_7H_5Br_2SO_4)_2 . Cu + 4H_2O$, bildet grüne, glänzende Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,7	8,9 %.

Silbersalz: $C_7H_5Br_2SO_4 . Ag + H_2O$, krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in weissen, dünnen, baumartig gruppirten Nädelchen, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3,7	3,8 %.

Cobaltsalz: $(C_7H_5Br_2SO_4)_2 . Co + 4H_2O$, blassrothe Nädelchen oder Blättchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,8	9,0 %.

Nickelsalz bildet kleine hellgrüne, Bleisalz weisse Kryställchen; beide in heissem Wasser leicht löslich.

Die genannten Salze der schweren Metalle verwittern allmählich beim Aufbewahren.

Die Structur der Säure, d. h. die Stellung der beiden Bromatome in den beiden Orthostellen zur Hydroxylgruppe, ergiebt sich zweifelsohne aus der Oxydation der Säure zu dem, bei 115° (uncorr.) schmelzenden, (2.6) Dibromtoluchinon. Wenn man mit Chromsäure in verdünnter Schwefelsäurelösung vorsichtig oxydirt, dann kann man — neben nur sehr wenig braunem Harz, das in Folge seiner Unlöslichkeit in Aether leicht zu entfernen ist — fast quantitative Ausbeuten an diesem Chinon erhalten. Dasselbe ist in jeder Beziehung identisch mit dem neulich von Claus und Hirsch[1]) beschriebenen (2.6) Dibromtoluchinon, welches dieselben aus dem Tribrom-m-Kresol durch Oxydation gewonnen haben. Eine Brombestimmung der aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen prachtvollen, orangegelben Krystallblätter ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Br	57,0	57,2 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 60.

Für die von Claus[1]) und Krauss entdeckte
m-Kresoldisulfonsäure
ist der Nachweis, welche Stellungen die beiden Sulfongruppen einnehmen, bis jetzt noch nicht geführt. Uns interessirte neben dieser Frage vor Allem wieder die Frage nach dem Verlauf, welchen die Einwirkung von Brom auf die Disulfonsäure nehmen möchte. In höchst einfacher Weise konnten wir beiden Aufgaben zugleich gerecht werden.

Was zunächst die Darstellung der m-Kresoldisulfonsäure anbetrifft, so haben wir den ausführlichen Angaben von Claus und Krauss[2]) kaum etwas Wesentliches hinzuzufügen. Das Baryumsalz erhielten wir mit Leichtigkeit in reichlicher Ausbeute als weisses krystallinisches Pulver, das absolut den Eindruck einer durchaus einheitlichen Verbindung macht. Nach den bei der Bromreaction an der p-Sulfonsäure gemachten Erfahrungen war vorauszusehen, dass wieder das Kaliumsalz das beste Ausgangsmaterial für die Reaction bilden würde. Es wurde daher eine grössere Menge des disulfonsauren Baryums genau mit Kaliumsulfat zur Umsetzung gebracht; aber wir waren nicht wenig überrascht, als wir ausser den charakteristischen perlmutterglänzenden Krystallblättern des disulfonsauren Kalis noch ein zweites, namentlich aus den Mutterlaugen des ersteren in massigen, prachtvoll grossen, durchsichtigen, rhombischen Krystallen anschiessendes Salz erhielten, welches sich durch seine bedeutend grössere Wasserlöslichkeit leicht von dem ersteren trennen lässt. Die Untersuchung hat sofort ergeben, dass nicht etwa, entgegen den Angaben von Claus und Krauss, bei unsern Versuchen eine zweite m-Kresoldisulfonsäure entstanden ist, vielmehr entpuppte sich das neue Salz als das saure Kaliumsalz: $C_7H_5.OH.SO_3H.SO_3K$, derselben m-Kresoldisulfonsäure, welches seine Entstehung dem nun leicht constatirten Umstand verdankte, dass die zur Umlagerung des Baryumsalzes benutzte Kaliumsulfatlösung bisulfathaltig war. Eine mit dem neuen Salz ausgeführte Schwefelbestimmung liess finden:

	Berechnet:	Gefunden:
S	20,9	21,1 %.

[1]) Ber. 20, 3093.
[2]) Krauss: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1887.

Weitere analytische Bestimmungen jedoch mussten überflüssig erscheinen, da die rhombischen Krystalle nach Neutralisation ihrer wässrigen Lösung mit Kali nicht wiedererschienen, vielmehr aus diesen neutralen Lösungen nun die schwerer löslichen Blättchen des neutralen Salzes in schönster Reinheit erhalten wurden. Man kann die wirklich frappante Verschiedenheit der beiden so leicht und einfach in einander überführbaren Salze als Erkennungsmerkmal der Disulfonsäure des m-Kresols benutzen.

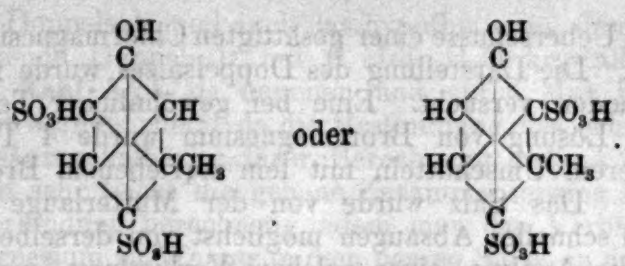
Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf die m-Kresoldisulfonsäure braucht man nicht so vorsichtig zu verfahren, um die Bildung von verharzten, offenbar aus zunächst entstandenen Bromkresolen herrührenden, Produkten zu verhüten. Am besten verwendet man aus Gründen, die gleich einleuchtend sein werden, das oben beschriebene saure Kaliumsalz. Wendet man darauf in wässriger Lösung 1 Mol. Brom (also auf 10 Grm. Salz etwa 6 Grm. Brom) an, indem man das Brom in Essigsäure-, oder auch in wässriger Lösung unter stetem Umschütteln zutröpfeln lässt, so verläuft die Reaction ganz glatt ohne jede Bildung von Bromkresolen, und zwar ist gerade die Hälfte der Disulfonsäure unzersetzt geblieben (man kann sie nach geeignetem Neutralisiren mit Kali wiedergewinnen), während die andere Hälfte, unter Abgabe ihres halben Schwefelgehaltes als Schwefelsäure, in die oben beschriebene

Dibromkresol-p-sulfonsäure

übergeführt wird. Offenbar wird also eine der beiden Sulfongruppen durch Brom verdrängt, während gleichzeitig ein zweites Bromatom für Wasserstoff in dasselbe Molekül eintritt. Die Reaction verläuft also nach der Umsetzungsgleichung:

$$C_7H_4(H.SO_3H).OH.SO_3H + 4Br =$$
$$C_7H_4(Br.Br)OH.SO_3H + HBr + Br.SO_3H;$$

und da in dem entstehenden Produkt die beiden Bromatome in Ortho-, die Sulfongruppe in Para-Stellung zum Hydroxyl stehen, so folgt daraus, dass in der Disulfonsäure die eine Sulfongruppe in Para-, die andere in Ortho-Stellung zum Hydroxyl steht; freilich muss nach dem Ergebniss dieser Reaction noch die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln für die m-Kresol-o-p-Disulfonsäure offen bleiben:



Selbstverständlich wird durch Einwirkung von mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. der Säure eine grössere Ausbeute an Dibromkresol-p-sulfonsäure erzielt werden müssen; ob sich jedoch auch dann noch die Reaction zu einer quantitativen (so dass auch bei Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Disulfonsäure nur und glatt Dibrom-p-sulfonsäure, ohne jede Nebenbildung von Tribromkresol, entsteht) wird machen lassen, darüber können wir vor der Hand noch keine Auskunft geben.

Ueber Kaliummagnesiumbromid;

von

W. Feit.

Ueber ein Doppelsalz von Bromkalium und Brommagnesium existirt nur die Angabe von Löwig[1]), nach welcher eine Verbindung von der Zusammensetzung $2KBr, MgBr_2 + 6$ aq. aus dem Gemenge der Lösungen der einfachen Salze erhalten wird. Eine entsprechende Verbindung der Chloride existirt nicht, wohl aber das Doppelsalz $KCl, MgCl_2 + 6$ aq., der Carnallit, welcher bekanntlich in der Natur in gewaltigen Massen vorkommt, und der auch bei der Chlorkaliumfabrikation als Zwischenprodukt auftritt.

Es wurde nun versucht, das dem Carnallit entsprechende Doppelsalz der Bromide darzustellen. Der Carnallit krystallisirt leicht aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Chlorkalium mindestens 4 Mol. Chlormagnesium enthalten. Ferner wird er erhalten, wenn man fein zerriebenes Chlorkalium längere Zeit

[1]) Repert. 29, 261.

mit einem Ueberschusse einer gesättigten Chlormagnesiumlösung behandelt. Die Darstellung des Doppelsalzes wurde nach beiden Methoden versucht. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Brommagnesium wurde 4 Tage lang unter öfterem Umschütteln mit fein zerriebenem Bromkalium behandelt. Das Salz wurde von der Mutterlauge abfiltrirt und durch schnelles Absaugen möglichst von derselben befreit.

Da die Analyse einer solchen Verbindung, welche sich nur aus sehr dicken Lösungen abscheidet, welche durch Waschen mit Wasser oder Alkohol zersetzt wird und welche sich nicht ohne Gefahr einer Wasseraufnahme oder Wasserabgabe trocknen lässt, sich auf gewöhnlichem Wege nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ausführen lässt, so wurde folgendermassen verfahren. Sowohl das abgesogene Salz, wie die abfiltrirte Mutterlauge wurde analysirt. Alsdann handelt es sich darum, zu constatiren, ein wie grosser Theil des Salzes aus anhaftender Mutterlauge besteht. Zu dem Zwecke kann der Lauge eine geeignete Substanz als Indicator beigemischt werden, wozu in diesem Falle Magnesiumsulfat gewählt wurde und zwar in der Weise, dass zwei Drittel der zur Darstellung des Salzes verwendeten Brommagnesiumlösung vorher einige Tage mit Magnesiumsulfat geschüttelt wurden, das übrige Drittel mit dem Filtrate vom ungelöstem Magnesiumsulfat gemischt[1]) und diese Lösung mit Bromkalium behandelt wurde. Aus dem Schwefelsäuregehalte der Mutterlauge und dem des Salzes lässt sich nun berechnen, wie viel Mutterlauge dem Salze anhaftet. Die Mutterlauge enthielt 0,91 % SO_3, das feuchte Salz 0,22 %. Hieraus berechnen sich für das feuchte Salz 24,1 % Mutterlauge und 75,9 % trocknes Salz.

Analyse des Salzes:	Analyse der Mutterlauge:
26,00 % KBr	2,64 % KBr
42,50 „ $MgBr_2$	42,09 „ $MgBr_2$
0,33 „ $MgSO_4$	1,37 „ $MgSO_4$
31,17 „ H_2O	53,90 „ H_2O
100,00 %	100,00 %

Zieht man von der ersteren Analyse 24,1 % Mutterlauge ab, so bleibt für die Zusammensetzung des trocknen Salzes:

25,36 % KBr		33,41 % KBr
32,36 „ $MgBr_2$		42,64 „ $MgBr_2$
18,18 „ H_2O	oder	23,95 „ H_2O
75,90 % Salz		100,00 %

Hiernach enthielte das Salz auf 1 Mol. $MgBr_2$ 5,74 Mol. H_2O. Da jedoch das Brommagnesium, das von Löwig dar-

[1]) Letzteres geschah, um zu verhüten, dass sich aus der mit Magnesiumsulfat gesättigten Lösung beim Behandeln mit Bromkalium Magnesiumsulfat ausschied.

gestellte Doppelsalz und auch das hypothetische, dem Carnallit entsprechende Doppelsalz mit 6 Mol. H_2O krystallisiren, so kann die Zahl 5,74 als ungenau und auf 6 Mol. hindeutend betrachtet werden, zumal da die Bestimmung des sehr geringen Schwefelsäuregehaltes zu ihrer Berechnung gedient hat. Jetzt kann man sehr leicht die genaue Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung berechnen, indem man das Verhältniss von Brommagnesium zu Wasser in dem nassen Salze, in der Mutterlauge und im krystallisirten Brommagnesium $MgBr_2 + 6H_2O$ zu Grunde legt.

Das Verhältniss von $MgBr_2 : H_2O$ ist:

im nassen Salze	1 : 0,7334
in der Mutterlauge	1 : 1,2806
in dem Salze $MgBr_2 + 6H_2O$	1 . 0,5870.

Aus diesen Verhältnissen berechnet sich leicht, dass das feuchte Salz aus 21,1 % anhaftender Mutterlauge und 78,9 % trocknem Salz besteht. Zieht man wieder die 21,1 % Mutterlauge von der ersten Analyse ab, so bleibt als Zusammensetzung des Salzes:

25,44 % KBr		32,24 % KBr
33,62 „ $MgBr_2$		42,61 „ $MgBr_2$
0,04 „ $MgSO_4$	oder	0,05 „ $MgSO_4$
19,80 „ H_2O		25,10 „ H_2O
78,90 % Salz		100,00 %

Ber. f. $2KBr, MgBr_2 + 6H_2O$:	Ber. f. $KBr, MgBr_2 + 6H_2O$:
44,9 % KBr	28,95 % KBr
34,7 „ $MgBr_2$	44,77 „ $MgBr_2$
20,4 „ H_2O	26,28 „ H_2O
100,0 %	100,00 %

Das dargestellte Salz steht in seiner Zusammensetzung der Formel $KBr, MgBr_2 + 6H_2O$ bei weitem näher, als der des Löwig'schen Salzes. Ich bin daher geneigt, anzunehmen, dass ein kleiner Theil des Bromkaliums kein Brommagnesium aufgenommen hat und kann demnach die Analyse wie folgt schreiben:

4,68 % unverändertes KBr,
0,05 „ $MgSO_4$ (in Folge der nicht ganz scharfen Schwefelsäurebestimmung)
27,56 „ KBr
42,61 „ $MgBr_2$ } $KBr, MgBr_2 + 6H_2O$.
25,10 „ H_2O

Zur Darstellung der Verbindung nach der anderen Methode wurden 12 Theile Brommagnesium in möglichst wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst, und eine Lösung von 1 Theil Bromkalium in möglichst wenig kochendem Wasser hinzugefügt. Nach kurzer Zeit schieden sich mikroskopische Würfel von Bromkalium ab, welche jedoch nicht von der Flüssigkeit getrennt wurden. Nach 12stündigem Stehen hatten sich

reichlich federartig verzweigte Krystalle abgeschieden, welche vom künstlichen Carnallit äusserlich nicht zu unterscheiden waren. Von Wasser wurden sie unter Abscheidung von Bromkalium zersetzt. Von den mikroskopischen Würfeln war nichts mehr wahrzunehmen; dieselben hatten sich demnach vollständig in das Doppelsalz umgewandelt. Jedoch enthielt die ausgeschiedene Krystallmasse grössere Krystalle von Bromkalium, welche sich nicht von den übrigen trennen liessen. Freies Brommagnesium, welches in langen, feinen Nadeln krystallisirt, war auch mit bewaffnetem Auge nicht zu erkennen.

Es wurde nun auf verschiedene Weise, durch Aenderung der Concentration, durch Anwendung noch geringerer Mengen von Bromkalium, durch Krystallisation bei höherer und niedrigerer Temperatur versucht, das Salz frei von Bromkalium zu erhalten, jedoch gelang dies nie; freies Bromkalium war stets, sei es mit blossem Auge oder unter dem Mikroskope zu erkennen. Bei Anwendung einer verdünnteren Lösung krystallisirte stets nur Bromkalium aus.

Das krystallisirte Salz wurde wie oben angegeben analysirt und der Berechnung der Brommagnesium- und Wassergehalt zu Grunde gelegt; es ergaben sich folgende Zahlen:

31,1 % KBr		3,1 % freies KBr	
43,2 „ $MgBr_2$	oder	28,0 „ KBr	}
25,7 „ H_2O		43,2 „ $MgBr_2$	}
100,0 %		25,7 „ H_2O	}
		100,0 %	

Da sich in diesem Falle ein Gehalt an freiem Bromkalium mit blossem Auge deutlich erkennen liess, so kann kein Zweifel sein, dass dem Doppelsalze die Formel $KBr, MgBr_2 + 6H_2O$ zukommt.

Um zu zeigen, dass 1 Mol. KBr stets 1 Mol. $MgBr_2$ bindet, wurden noch 2 Versuche angestellt; es wurden das eine Mal 2,5 Grm. KBr 2 Tage lang, das zweite Mal 5 Grm. KBr 4 Tage lang mit je 100 Ccm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Brommagnesiumlösung unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Durch Absaugen wurde mit Mutterlauge gemischtes Salz erhalten, dessen Zusammensetzung sich nach den oben mitgetheilten Principien berechnet

bei Anwendung von 2,5 Grm. KBr		bei Anwendung von 5 Grm. KBr	
zu	7,35 % KBr	zu	4,36 % KBr
	26,90 „ KBr }		27,65 „ KBr }
	41,59 „ $MgBr_2$ }		42,75 „ $MgBr_2$ }
	24,16 „ H_2O }		25,24 „ H_2O }
	100,00 %		100,00 %

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $2KBr, MgBr_2 + 6H_2O$ wurde nie erhalten.

Aschersleben, im März 1889.

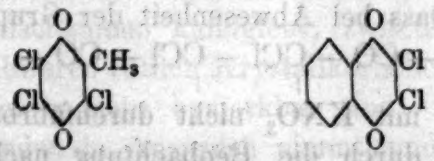
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXVI. Ueber Tolunitranilsäure und einige Nitro-Derivate des Hydrotoluchinons;

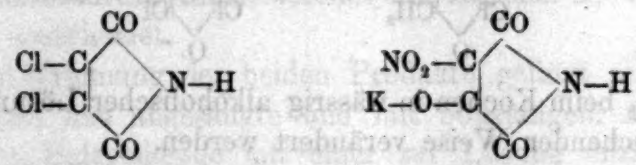
von

Fr. Kehrmann und **R. Brasch.**

Vor einiger Zeit[1]) hat der Eine von uns mitgetheilt, dass sich in dem Trichlortoluchinon und in dem $\beta\beta$-Dichlor-α-naphtochinon



durch Einwirkung von Alkalinitrit in ganz ähnlicher Weise sämmtliche Halogenatome durch Nitro- und Hydroxyl-Gruppen ersetzen lasse, wie dies zuerst Nef[2]) beim Tetrachlorchinon beobachtet hat. Inzwischen haben Ciamician und Silber[3]) die gleiche Reaction mit dem Dichlormaleïnimid



I. II.

(Formel I) ausgeführt, und einen vollkommen entsprechenden Verlauf der Einwirkung konstatiren können, da sie das K-Salz des Nitrooxymaleïnimids erhielten. (Formel II.)

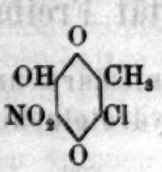
Nach Vorstehendem scheint es, dass ziemlich allgemein die Atomgruppe

$$-CO-\underset{|}{CCl}-\underset{|}{CCl}-CO-,$$

welche in den vorerwähnten Substanzen wenigstens einmal, im Chloranil in gewissem Sinne doppelt vorhanden ist, zu einem solchem Umsatz befähigt ist. Einigermassen auffallend erscheint es, dass im Trichlortoluchinon auch das neben Methyl

[1]) Ber. 21, 1777.
[2]) Das. 20, 2027.
[3]) Das. 22, 33.

stehende dritte Cl-Atom gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Es stand eher zu erwarten, dass aus dem Trichlortoluchinon ein Körper

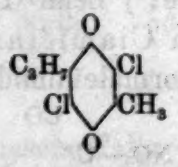


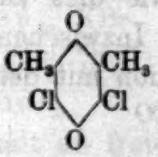
gebildet würde.

Sehr wahrscheinlich verläuft auch hier die Reaction in gleicher Weise, indem secundär das durch die Gegenwart mehrerer negativer Gruppen bewegliche dritte Cl-Atom durch die Wirkung von Wasser und Nitrit gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Dass bei Abwesenheit der Gruppirung

$$-CO-\underset{|}{CCl}-\underset{|}{CCl}-CO-$$

eine Umsetzung mit KNO_2 nicht durchführbar ist, hat der Eine von uns[1]) durch die Beobachtung nachgewiesen, dass Dichlorthymochinon mit Parastellung, und Dichlormetaxylochinon mit Metastellung der Halogenatome





von KNO_2 beim Kochen in wässrig alkoholischer Lösung nicht in entsprechender Weise verändert werden.

Trichlorchinon giebt beim Behandeln mit KNO_2 in geringer Menge nitranilsaures Kalium, während der weitaus grösste Theil vollständiger Zerstörung anheimfällt.

Nitrodioxytoluchinon, Tolunitranilsäure.

Während wir anfangs zur Darstellung des tolunitranilsauren Kaliums stets von reinem Trichlortoluchinon ausgegangen waren, welches durch Chloriren von Toluhydrochinon mit $KClO_3$ und HCl erhalten worden war, bedienten wir uns später mit Vortheil eines Produktes, welches durch Chloriren von rohem, an o-Kresol reichem Theerölkresol dargestellt worden war, und vorwiegend aus mit Chloranil stark verunreinigtem Dichlortoluchinon und Trichlorchinon bestand. Dasselbe

[1]) Fr. Kehrmann.

wurde zunächst durch Kochen mit konzentrirter Salzsäure und Oxydiren des Additionsproduktes mit concentrirter Salpetersäure erschöpfend chlorirt und das so erhaltene Gemisch von Chloranil und Trichlortoluchinon zur Umsetzung mit Kaliumnitrit gebracht.

Folgendes Verfahren hat sich hierbei nach mehreren Versuchen als das vortheilhafteste bewährt. 200 Grm. gemischtes Chinon wurden in einem grossen Kolben mit soviel 25proc. Alkohol vermischt, dass ein dünnflüssiger Brei entstand, und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit gepulvertes Kaliumnitrit portionenweise so lange hinzugegeben, bis nach dem Nachlassen der bald beginnenden heftigen Reaction, welche sich durch Aufschäumen kundgiebt, zwischen den sich ausscheidenden schweren rothen Krystallkörnchen keine hellgelben Chinonpartikelchen mehr bemerkbar sind. Da die Operation circa zwei Stunden in Anspruch nimmt, und der Alkohol allmählich in Gestalt von Aethylnitrit entweicht, so muss zeitweise etwas davon hinzugefügt werden, da sonst die frei werdende salpetrige Säure einen Theil des schon gebildeten Salzes zerstört und die Ausbeute verringert. Das Chloranil bildet natürlich nitranilsaures Kalium, welches sich zugleich mit dem Toluolderivat ausscheidet.

Die Trennung der beiden Produkte gelingt relativ leicht, wenn man das abgesaugte und mit 50grädigem Alkohol gewaschene Salzgemenge mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser kocht und erkalten lässt. Von dem, nach dem Erkalten zuerst auskrystallisirenden Nitranilat filtrirt man ab und versetzt das Filtrat zunächst mit wenig konzentrirter Kalilösung, wodurch zuerst der noch in Lösung vorhandene Rest des nitranilsauren Salzes als gelbes Pulver ausfällt. Man kann an der Farbe des Niederschlages deutlich erkennen, wann die rothgelben Nädelchen des Toluolderivates sich auszuscheiden beginnen. Nun wird schnell nochmals abgesaugt, und das Filtrat bis zur beendigten Ausfällung des nunmehr entstehenden morgenrothen, aus mit blossem Auge deutlich erkennbaren Nädelchen bestehenden Niederschlages mit gesättigter Kalilösung versetzt. Die gleiche Operation wird mit dem nun schon recht reinen Salze nochmals wiederholt, und dieses schliesslich aus kochendem Wasser, welches mit ganz wenig Kalilösung versetzt ist,

umkrystallisirt. Die nach 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden mit 75proc. Alkohol abgewaschen. So dargestellt, bildet das Kaliumsalz der Tolunitranilsäure prachtvoll gelbrothe, langprismatische Krystalle von der Farbe des sublimirten Alizarins, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht mit nicht sehr intensiver gelbrother Farbe löslich, in 75% Alkohol, in Salzlösungen und Aetzkalilösung wenig löslich. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser und verpufft beim Erhitzen heftig. Die Analyse im Exsiccator getrockneter Krystalle ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_6O_2(OK)_2CH_2NO_2+3$ aq.	Gefunden: I.	II.
C	25,53	25,90	25,59 %
H	2,73	3,49	3,07 „
N	4,26	4,82	—
K	23,71	24,50	—

Das Natriumsalz bildet etwas mehr roth gefärbte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Ammoniumsalz gleicht ganz dem Kaliumsalz. Die löslichen Alkalisalze geben mit den neutralen Salzlösungen der meisten Schwermetalle dunkelgefärbte pulverige oder flockige Niederschläge. So entsteht mit Kupfersalzen ein braunvioletter, mit Cadmiumsalzen ein rothvioletter, mit $AgNO_3$ ein karminrother, mit Bleisalzen ein braunrother Niederschlag. Das Baryumsalz fällt aus concentrirten Lösungen sofort als feinpulveriger, braunrother Niederschlag, aus verdünnten heissen Lösungen scheidet es sich allmählig in Gestalt schimmernder, dunkelbraun violetter Blättchen aus, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

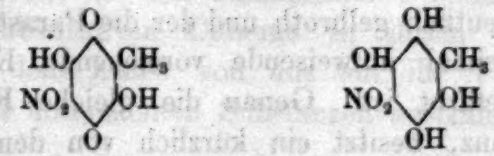
	Ber. f. $C_6O_2CH_2NO_2O_2Ba+4$ aq.:	Gefunden:
Ba	33,75	33,91 %.

Auf Zusatz starker Mineralsäuren zu konzentrirten Lösungen der normalen Salze werden goldgelb gefärbte saure Salze ausgeschieden, welche in Wasser sämmtlich löslich sind, die Salze der Alkalien jedoch schwerer, wie die entsprechenden normalen. Das saure Kaliumsalz bildet lange, concentrisch gruppirte, haarfeine, hellgelbe Nadeln, das Baryumsalz goldgelbe Blättchen.

Aus den mit Mineralsäure stark angesäuerten Lösungen der Salze lässt sich die Tolunitranilsäure mit Aether aus-

schütteln, und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Gestalt goldgelber, zolllanger, krystallwasserhaltiger Nadeln, welche im Exsiccator unter Beibehaltung ihrer Gestalt verwittern und bei 180° unter Zersetzung schmelzen. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen allmählig unter Entwicklung von Blausäure und CO_2 und Bildung von Oxalsäure. Eine Analyse der krystallisirten Verbindung steht noch aus.

Aus weiter unten zu erörternden Gründen kommt der Tolunitranilsäure wahrscheinlich die nachstehende Formel I zu und ist dieselbe alsdann als Para-nitro-p-dioxytoluchinon aufzufassen.



I.

II.

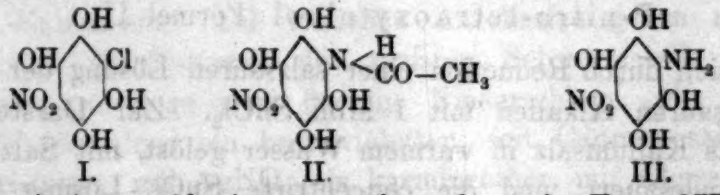
P-nitro-tetraoxytoluol (Formel II)

bildet sich durch Reduction einer salzsauren Lösung der tolunitranilsauren Alkalien mit 1 Mol. $SnCl_2$. Zur Darstellung wird das Kaliumsalz in warmem Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert, und die concentrirte $SnCl_2$-Lösung unter Kühlen allmählich hinzugesetzt. Die Lösung färbt sich dunkelbraunviolett und gesteht zu einem Brei fast schwarzer, glänzender Nadeln. Dieselben werden abgesaugt, mit wenig Salzsäure abgewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, worin sie sich leicht lösen. Der beim Erkalten grösstentheils ausgeschiedene Körper schmilzt unter Zersetzung bei 157°—162° und gab exsiccatortrocken bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_6NO_2CH_3(OH)_4$:	Gefunden:
C	41,79	41,85 %
H	3,48	3,55 „
N	6,96	7,00 „

Tetraoxy-p-nitrotoluol bildet stark glänzende, pechschwarze, prismatische Krystalle, welche sehr leicht von beliebiger Grösse zu erhalten sind. Zerrieben liefern sie ein braunviolettes Pulver. Sie lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether. In Lösung zersetzt

es sich bei längerem Kochen unter Bildung von Blausäure, CO_2, Oxalsäure und schmierigen Zersetzungsprodukten. Der Körper vermag durch Oxydation seiner wässrigen Lösung an der Luft in Tolunitranilsäure überzugehen. Seine grünlichbraune alkalische Lösung absorbirt schnell Sauerstoff, indem sich tolunitranilsaure Salze bilden. Sehr interessant ist die Färbung der Substanz. Während die bisher bekannten Nitrophenole sämmtlich mehr oder weniger ausgesprochen gelb oder fast farblos sind und die Nitroderivate des Resorcins, Phloroglucins und ihrer Homologen ebenso gefärbt sind, zeigt sich, dass die bisher bekannten Nitrohydrochinone, wie Metadinitrohydrochinon und das nachstehend beschriebene Metadinitrotoluhydrochinon, deutlich gelbroth und der die Parastellung zweier Hydroxyle zweimal aufweisende vorstehende Körper sogar braunviolett gefärbt ist. Genau die gleiche Färbung, wie letztere Substanz, besitzt ein kürzlich von dem Einen von uns dargestelltes Chlornitrotetroxybenzol von der zweifellosen Structur I.



I. II. III.

sowie ein Acetamidonitrotetroxybenzol von der Formel II, welche beiden Substanzen später beschrieben werden sollen.

Auch das von Nietzki[1]) dargestellte Nitroamidotetroxybenzol von der Structur III zeigt eine ganz ähnliche violette Färbung, welche beim Acetyliren der Amidogruppe nicht in Gelb übergeht, sondern vollkommen der des Tetroxy-p-nitrotoluols und Tetroxyparanitrochlorbenzols gleich wird.

Auch die Nitroderivate des Brenzkatechins und Pyrogallols sollen, soweit dargestellt, mehr oder weniger rothgelb oder roth gefärbt sein. Es macht sich demnach der Einfluss mehrerer Hydroxylgruppen im Benzolkern bei gleichzeitiger Gegenwart von Nitro-Gruppen auf die Körperfarbe nur dann in ausgesprochenem Maasse geltend, wenn die vorhandenen Hydroxyle zu einander die o- und p-Stellung einnehmen, während durch das Eintreten eines Hydroxyls in m-Stellung

[1]) Ber. 14, 2092.

zu einem vorhandenen die Färbung eines Nitrophenols nur wenig verändert wird. Aehnliches scheint für die Hydroxylderivate des Chinons zu gelten, wenigstens ist Chinon gelb, Monoxychinone ebenfalls gelb, Paradioxychinone gelbroth bis roth, Tetroxychinon, wie Nitrotetroxytoluol als Pulver braunviolett, während die Krystalle pechschwarz erscheinen.

Weitere Reductionsversuche dieses Körpers haben bisher noch nicht zu einem unzweifelhaften Resultate geführt, so dass die Existenz der in einer vorläufigen Mittheilung des Einen von uns[1]) vermutheten Substanzen noch zweifelhaft bleibt. Hydroxylamin und Orthodiamine wirken auf Tolunitranilsäure ebenso wenig ein wie auf Nitranilsäure, wodurch sich beide vollständig substituirten Chinone in ihrem Verhalten den übrigen von dem Einen von uns auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin untersuchten Substanzen anschliessen.

Nitroderivate des Hydrotoluchinons.

Nietzki und Benckiser[2]) haben die Nitranilsäure zuerst durch erschöpfendes Nitriren des Diacetyltoluhydrochinons in grösseren Mengen erhalten. Es schien daher nicht ausgeschlossen, dass aus Diacetyltoluhydrochinon in gleicher Weise sich Tolunitranilsäure würde darstellen lassen. Der Versuch hat jedoch diese Voraussetzung nicht bestätigt, indem wir Folgendes festgestellt haben.

Beim Nitriren des Diacetyl-toluhydrochinons mit Salpetersäure von 1,3—1,5 spec. Gew. bildet sich zunächst unter Abspaltung einer Acetylgruppe, wie es scheint ausschliesslich, Monoacetyl-dinitrotoluhydrochinon. Bildung eines Mononitroderivats haben wir selbst bei Anwendung ziemlich verdünnter Salpetersäure bis jetzt nicht beobachten können. Bleibt die stark salpetersaure Lösung des Dinitroacetylderivates längere Zeit in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz stehen, so wird die Substanz unter stetiger Gasentwicklung langsam vollständig zerstört. Bildung von Tolunitranilsäure war nicht nachzuweisen.

Nitrirt man dagegen das Diacetyl-toluhydrochinon nach

[1]) Ber. 21, 1777.

[2]) Benckiser, Dissertation, Basel 1885.

der Methode von Nietzki und Benckiser mit rauchender Salpetersäure unter nachherigem Zusatz englischer Schwefelsäure, so wird das anfangs gebildete Dinitroderivat sehr schnell weiter verändert, indem die Flüssigkeit allmählich zu einem dicken Brei glänzender gelber Krystallblätter erstarrt. Mehrere Versuche, diesen Körper aus der sauren Flüssigkeit zu isoliren, scheiterten an der ausserordentlichen Unbeständigkeit der Substanz. Wurde die Masse auf zerkleinertes Eis gegossen, so trat unter heftigem Aufschäumen totale Zersetzung ein, trotzdem die Temperatur der Flüssigkeit unter -20° herunterging. In der erhaltenen braungelben klaren Lösung liess sich weder direct noch nach der Neutralisation mit K_2CO_3 ausser Blausäure, Oxalsäure und schmierigen Substanzen etwas nachweisen, was mit dem vorher vorhandenen Nitrirungsprodukt irgend welche Aehnlichkeit gehabt hätte. Versuchte man die Krystalle durch Aufstreichen auf kalt gehaltene poröse Thonteller zu fassen, so schien dies anfangs gelingen zu wollen, jedoch schon nach Verlauf von einigen Minuten verflüssigten sich dieselben unter Braunfärbung und Blasenbildung und verwandelten sich in eine schmierige, braune Masse, so dass wir nothgedrungen weitere Versuche zur Reindarstellung des interessanten Körpers aufgeben mussten.

Mono-acetyl-dinitro-toluhydrochinon.

Nach der Methode von Nietzki dargestelltes und aus hochsiedendem Benzol umkrystallisirtes Toluhydrochinon wurde zur Darstellung des Diacetylderivats mit $^1/_5$ seines Gewichtes entwäss. Natriumacetat und der doppelten theoretischen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Sandbade zu gelindem Sieden erhitzt, und die Lösung sodann in das 10fache Volum Wasser gegossen. Das Acetylderivat schied sich anfangs immer als Oel aus, welches nur schwer krystallinisch erstarrte. Die in einer Kältemischung fest gewordene Krystallmasse wurde bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil wieder flüssig. Unsere Annahme, dass dies Verhalten die Folge einer unvollständigen Acetylirung sei, scheint richtig gewesen zu sein, da durch wiederholte Acetylirung des ersten Produktes mit Acetanhydrid unter Zusatz von Acetylchlorid ein sofort krystallinisch erstarrendes Präparat erhalten wurde. Durch Umkrystallisiren

des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol und Behandeln der Lösung mit Thierkohle gelang es, den Körper in grossen, farblosen Tafeln krystallisirt zu erhalten.

Nietzki und Preusser haben durch Nitrirung des Diacetylhydrochinons unter Eiskühlung mit rauchender Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. Diacetylmetadinitrohydrochinon erhalten.[1])

In nicht ganz entsprechender Weise verläuft die Nitrirung des Toluolderivats. Da rauchende Salpetersäure selbst bei guter Kühlung leicht eine weitere Veränderung des zuerst gebildeten Dinitrokörpers zur Folge hat, so versuchten wir, unsern Zweck mit etwas verdünnterer Salpetersäure zu erreichen, und sind schliesslich bei einer Säure von 1,4 spec. Gew., als die besten Ausbeuten liefernd, stehen geblieben.

In mit Eis gekühlte Säure wurde fein gepulvertes Diacetylderivat in kleinen Portionen so lange hinzugegeben, bis nur noch langsam Lösung erfolgte. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen in kaltem Wasser hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden, deren obere bisweilen von selbst, jedenfalls beim Schütteln und Hineinwerfen eines Krystalls desselben Körpers krystallinisch erstarrt. Man digerirt noch einige Zeit mit der Säure in der Kälte bis Gasentwicklung beginnt, giesst die Masse in die 5—6 fache Menge kalten Wassers, lässt 1—2 Stunden stehen, giesst durch ein Saugfilter, und wäscht unter fortwährendem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe den Krystallbrei so lange mit kleinen Portionen kalten Aethers, bis die Krystallmasse rein citrongelb aussieht, und das anhängende Oel ausgewaschen ist. Das gesammte Filtrat wird mit dem Waschäther ausgeschüttelt, und der Aetherrückstand nochmals auf gleiche Weise behandelt, wobei eine neue Menge krystallisirten Nitrokörpers gewonnen wird. Der Rückstand von der letzten Aetherausschüttelung wird nochmals nitrirt und liefert eine dritte Portion. Dies kann so lange fortgesetzt werden, als der Aether noch ölige Substanz auswäscht. In den sauren Mutterlaugen befinden sich bedeutende Mengen Oxalsäure. Die gesammte Ausbeute an Nitrokörper betrug durchschnittlich 60%—70% des angewandten Acetylderivats. Als bestes Krystallisations-

[1]) J. Preusser, Dissertation, Basel 1887, S. 19.

mittel zur Reindarstellung des Körpers hat sich Chloroform bewährt, während aus Alkohol anscheinend einheitliche Krystalle von unscharfem Schmelzpunkte und in verschiedenen Fractionen von abweichendem Aussehen erhalten wurden, welche jedoch beim Krystallisiren aus $CHCl_3$ sämmtlich in der gleichen Form anschossen. In den $CHCl_3$-Mutterlaugen blieben sehr geringe Mengen anscheinend eines zweiten Körpers zurück, welche jedoch beim Verseifen das gleiche Dinitrotoluhydrochinon lieferten, wie die Hauptmenge der erst angeschossenen Krystalle, so dass der unscharfe Schmelzpunkt und das verschiedene Aussehen der Alkoholkrystallisation wohl auf der Bildung von Mischkrystallen mit einem nur in Spuren vorhandenen zweiten Körper, vielleicht unverändertem Acetylderivat, beruhte. Der Schmelzpunkt der aus $CHCl_3$ erhaltenen Krystalle lag bei 144°—146°.

Aus $CHCl_3$ krystallisirtes, exsiccatortrocknes Nitroprodukt gab bei der Analyse für Monacetyldinitrokörper stimmende Zahlen.

	Ber. für $C_9H_8N_2O_7$:	Gefunden:
C	42,19	42,21 %
H	3,12	3,22 „
N	10,94	10,96 „

Mit der Formel eines Monacetylderivats stimmen auch die Eigenschaften überein. Es krystallisirt besonders schön aus $CHCl_3$ in prachtvoll spiegelnden, citrongelben, durchsichtigen, vielflächigen Formen, leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol und Benzol, wenig in Aether, kaltem Alkohol, heissem Wasser und kaltem Eisessig. Das Acetylderivat zeigt Basen gegenüber die Eigenschaften eines Nitrophenols und charakterisirt sich durch seine lebhaft gelbe Farbe und die Rothfärbung mancher Salze als Orthonitrophenol. Man erhält das neutrale Kaliumsalz sehr schön, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Acetylderivats tropfenweise unter Umschütteln so lange verdünnte Kalilauge setzt, bis die Farbe der anfangs gelbroth gewordenen Lösung eben beginnt violett zu werden. Aus der Flüssigkeit scheidet sich sehr bald das Kaliumsalz in prachtvoll granatroth gefärbten, dünnen Prismen aus, welche krystallwasserfrei sind und beim Erhitzen heftig verpuffen.

Die Analyse des exsiccatortrocknen Salzes ergab folgendes Resultat:

	Ber. f. $C_9H_7KN_2O_7$:	Gefunden:
K	13,24	13,25 %.

Das Salz löst sich leicht in heissem Wasser mit intensiv gelbrother Farbe, kaum in Alkohol; seine wässrige Lösung giebt mit $BaCl_2$ nach kurzer Zeit einen aus gelben Nädelchen bestehenden Niederschlag des Baryumsalzes. Durch Zusatz von Mineralsäure zu den Salzlösungen wird das Acetylderivat krystallinisch gefällt. Ueberschüssiges Alkali färbt die Lösungen tief violett, indem unter Abspaltung der Acetylgruppe die violett gefärbten normalen Salze des Dinitro-toluhydrochinons gebildet werden.

Diacetyldinitrotoluhydrochinon

bildet sich bei längerem Kochen des Monacetylkörpers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und fällt auf Zusatz von Wasser als fast farbloses Krystallpulver aus, welches aus siedendem Eisessig in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 154°—157°. Bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung erscheinen beilförmige Krystalle.

Dinitro-toluhydrochinon

wird leicht erhalten durch Verseifen der beiden vorstehend beschriebenen Acetylderivate mit kalten verdünnten Alkalien. Ein grosser Ueberschuss von Aetzkali ist nachtheilig, weil sich stark alkalische Lösungen des Hydrochinons an der Luft schnell oxydiren, während andererseits bei Anwendung nur der theoretischen Menge die Verseifung unvollständig bleibt. Sehr befriedigende Resultate gab uns folgendes Verfahren. Fein gepulvertes Acetylderivat wurde allmählich unter Umschütteln in eine höchstens 3—4 procent. Lösung der doppelten theoretischen Aetznatronmenge eingetragen, und die Flüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zu der tief violetten Lösung schied sich das Hydrochinon als anfangs ölförmiges Hydrat aus, welches rasch zu rothgelben Krystallen erstarrte. Dieselben wurden aus 50 procent. Alkohol umkrystallisirt, wobei

sich in dem Maasse, wie der Alkohol verdunstete, grosse, gelbrothe, wohlausgebildete Krystalle ausschieden, welche Krystallwasser enthalten und unter dem Exsiccator unter vollständigem Verlust desselben und Beibehalten ihrer Gestalt verwittern.

Die Wasserbestimmung frischer Krystalle ergab 1 Mol.

	Ber. f. $C_6HCH_3(NO_2)_2(OH)_2+aq.$:	Gefunden:
H_2O	7,79	7,77 %.

Die Elementaranalyse entwässerter Substanz ergab:

	Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C	39,25	39,49 %
H	2,80	3,05 „
N	—	—

Dinitrotoluhydrochinon ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in heissem löslich, zerfliesslich in starkem, leicht löslich in 50 procent. Alkohol. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt es mit 1 Mol. Wasser in grossen, gelbrothen, dicken Prismen oder Tafeln vom Aussehen des Kaliumbichromats, welche ziemlich luftbeständig sind und über Schwefelsäure in einigen Tagen unter Wasserverlust orangegelb und undurchsichtig werden. Die wasserfreie Substanz krystallisirt aus $CHCl_3$ in nahezu quadratischen, durchsichtigen, goldgelben Tafeln, aus Benzol in orangegelben Nadeln, welche bei 149°—153° unscharf schmelzen. Sie bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, die primären sind deutlich krystallinisch, dunkelbraunroth, in Wasser sehr leicht mit blutrother Farbe löslich, in Alkohol fast unlöslich, die secundären nicht krystallirt zu erhalten, in Lösung intensiv dunkelviolett. Das primäre Kaliumsalz wird erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Hydrochinons mit nur so viel alkoholischem Kali, dass die Farbe eben beginnt ins Violette umzuschlagen. Es scheidet sich sogleich in Gestalt rothbrauner Nadeln mit metallgrünem Reflex aus. Mit Alkohol abgewaschen und im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gab es bei der Kalium-Bestimmung folgendes Resultat:

	Ber. f. $C_6CH_3H.(NO_2)_2OH.OK$:	Gefunden:
K	15,54	15,65 %.

Das Salz explodirt beim Erhitzen und durch Schlag mit starkem Knall. Das neutrale Kaliumsalz kann auf ganz gleiche Weise durch überschüssiges alkoholisches Kali erhalten werden.

Es scheidet sich in Gestalt einer dunkelvioletten Gallerte aus, welche nicht beständig ist, sondern sich beim Trocknen unter Braunfärbung zersetzt.

Nitroamidotoluhydrochinon

bildet sich in Gestalt des salzsauren Salzes sehr glatt bei der Reduction einer Lösung des Nitrokörpers in alkoholischer Salzsäure mit der berechneten Menge $SnCl_2$, und scheidet sich aus der dunkelbraun gewordenen Lösung beim Verdunsten des Alkohols in flachen Schalen fast vollständig aus. Es wird abgesaugt und einige Male aus heisser verdünnter Salzsäure, worin es in der Kälte wenig löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält es so in schön goldbraun gefärbten, langen Nadeln, welche sich beim Stehen unter der Flüssigkeit in eben solche Blättchen verwandeln. Ueber Aetzkalk getrocknet, gab das Salz bei der Analyse folgendes Resultat:

	Ber. f. $C_6CH_3H(OH)_2NO_2NH_2HCl$:	Gefunden:
Cl	16,17	15,97 %
N	12,80	13,29 „ .

Die dem Salze entsprechende Base ist noch nicht dargestellt und untersucht worden. Versuche, ein eventuell mit diesem isomeres Nitroamidoderivat durch Reduction in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff darzustellen, sind ohne Resultat geblieben, da sich ammoniakalische Lösungen des Hydrochinons schnell in tiefgreifender Weise verändern.

Diamido-toluhydrochinon

wird als salzsaures Salz durch Reduction des Dinitro- und Nitramidokörpers mit überschüssigem Zinnchlorür und wässriger Salzsäure erhalten. Da directes Ausfällen des Salzes aus der zinnhaltigen Lösung mit Salzsäuregas nicht zum Ziel führte, wurde die Flüssigkeit nach beendigter Reduction zur Trockne verdampft, der mit Wasser aufgenommene Rückstand durch Schwefelwasserstoff entzinnt, und das farblose Filtrat in einer tubulirten Retorte im Schwefelwasserstoffstrom auf dem Oelbade bis zur beginnenden Braunfärbung eingedampft. Weitere Concentration wurde mittelst der Wasserstrahlpumpe

in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre vorgenommen. Beim Stehen in der Kälte füllt sich die Lösung mit grossen, fast farblosen Prismen, welche in Wasser und Salzsäure sehr leicht löslich sind. Dieselben wurden zur Analyse im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet.

Resultate der Analyse.

Berechnet für $C_6(OH)_2CH_3H(NH_2HCl)_2)+1-\frac{1}{2}H_2O$:

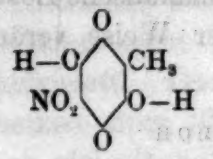
C	für 1	Mol.	Wasser	34,28		für $\frac{1}{2}$	Mol.	Wasser	35,59 %
H	„ 1	„	„	5,71		„ $\frac{1}{2}$	„	„	5,51 „
N	„ 1	„	„	11,43		„ $\frac{1}{2}$	„	„	11,90 „
Cl	„ 1	„	„	28,97		„ $\frac{1}{2}$	„	„	31,28 „

Gefunden:

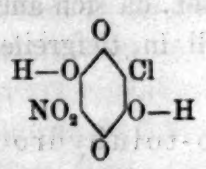
C	35,09 %—34,73 %
H	5,76 „— 5,74 „
N	13,00 %
Cl	29,16 %—29,95 %.

Obwohl diese Zahlen keine sehr gute Uebereinstimmung zeigen, lassen sie über die wahre Zusammensetzung doch kaum einen Zweifel, da der Körper sich an der Luft sehr schnell verändert und daher nur schwer in ganz reinem Zustande zu erhalten ist.

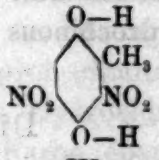
Für die Structur der vorstehend beschriebenen Substanzen liegen bisher directe Beweise nicht vor; dieselbe kann jedoch zum Theil mit grosser Wahrscheinlichkeit aus vorliegenden Analogien folgendermassen abgeleitet werden.



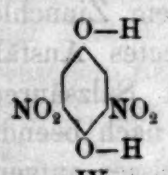
I.



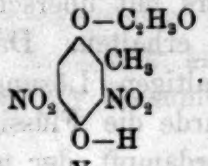
II.



III.



IV.



V.

Für die Formel I der Tolunitranilsäure kann geltend gemacht werden, dass es dem Einen von uns [1]) vor kurzem

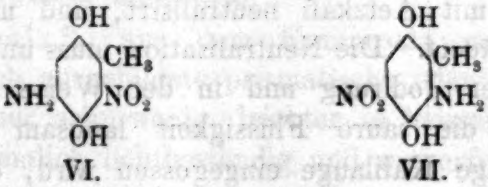
[1]) Fr. Kehrmann.

gelungen ist, die Nitrochloranilsäure, Formel II, auf einem Wege darzustellen, der über ihre Structur keinerlei Zweifel lässt. Diese Verbindung, sowie Salze und Derivate sind nun den entsprechenden der Methylnitranilsäure so zum Verwechseln ähnlich, dass ihre Structuranalogie sehr wahrscheinlich ist. Ferner ist die auf ganz entsprechende Weise aus Chloranil dargestellte Nitranilsäure mit Sicherheit als p-Dioxychinon erkannt.[1])

Die Metastellung der beiden Nitro-Gruppen im Dinitrotoluhydrochinon, Formel III, ist an sich wahrscheinlich und wird ferner durch die vollkommen entsprechenden Eigenschaften des von Nietzki und Preusser auf gleiche Weise aus Diacetylhydrochinon dargestellten Metadinitrohydrochinons, Formel IV, wesentlich gestützt.

Für das Monacetylderivat ist die Formel V deshalb angezeigt, weil es sich durch seine lebhaft gelbe Körperfarbe und die rothe Farbe seiner Salze als Orthonitrophenol charakterisirt.

Ob dem Nitroamidokörper Formel VI oder VII zukommt,



VI. VII.

lässt sich vorderhand nicht entscheiden und es muss das Resultat der weiteren Versuche abgewartet werden.

Die Untersuchung über Nitroderivate des Hydrotoluchinons und anderer Hydrochinone wird fortgesetzt.

Freiburg i. Br., März 1889.

---

[1]) Ber. 19, 2398.

XXVII. Ueber Jodphenolsulfonsäuren und Jod-Chinone;

von

Fr. Kehrmann.

III. Mittheilung.

Am Schlusse meiner II. Mittheilung[1]) ist erwähnt, dass die beim Sulfoniren des Thymols als Hauptprodukt erhaltene Parasulfonsäure ein Jodderivat giebt, aus welchem durch Oxydation mit CrO_3 ein Jodthymochinon vom Schmelzp. 58° entsteht. Herr stud. Ernst Krause hat auf meinen Wunsch diese Jodthymolsulfonsäure, sowie einige Derivate derselben untersucht, und soll das Resultat im Folgenden mitgetheilt werden.

O-Jod-thymol-p-sulfonsäure.

Entwässertes thymol-p-sulfonsaures Kalium wurde in der schon früher genau beschriebenen Weise in salzsaurer Lösung mit Jod und Jodsäure unter Anwendung von 1 Atom Jod auf 1 Mol. Kaliumsalz jodirt. Nach dem Hinzufügen der Jodlösung wurde sofort mit Aetzkali neutralisirt, und mit Essigsäure deutlich angesäuert. Die Neutralisation muss unbedingt sofort nach beendigter Jodirung nnd in der Weise vorgenommen werden, dass die saure Flüssigkeit langsam in die hinreichende Menge Kalilauge eingegossen wird, da bei umgekehrtem Verfahren eine bedeutende Menge der gebildeten Jodsulfonsäure zersetzt wird. Beim Stehen oder nach dem Einengen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung krystallisirt das primäre Kaliumsalz in Gestalt fast farbloser Nadelbüschel aus, welche in kaltem Wasser sehr leicht, weniger bei Gegenwart von essigsaurem Kali und Chlorkalium löslich sind.

Durch Zusatz von Chlorbaryum zu seiner concentrirten Lösung erstarrt diese zu einem Krystallbrei des Baryumsalzes, welches abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Zur Darstellung der Säure wird es mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten im Exsiccator die Säure als strahlig krystallinische, in Wasser in jedem Verhältnisse lösliche Masse,

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 334.

welche bei 80° im Krystallwasser schmilzt und sich gegen 120° unter Jod-Ausscheidung zersetzt. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen allmählich in gleicher Weise, während die Lösungen der meisten Salze längere Zeit ohne nennenswerthe Veränderung zum Sieden erhitzt werden können. Das Kaliumsalz enthält, bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunsten seiner Lösung gewonnen, 2 Mol. Wasser und bildet haarfeine, büschelförmig vereinigte Nadeln. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_{10}H_{12}JKSO_4+2$ aq.:	Gefunden:
C	27,90	28,17 %
H	3,72	3,43 „
J	29,53	30,03 „
K	9,07	8,75 „
S	7,44	7,40 „.

Baryumsalz[1]) fällt auf Zusatz von $BaCl_2$ zur Lösung des Kaliumsalzes in Gestalt feiner, in kaltem Wasser schwer, in heissem weit leichter löslicher, weisser Nädelchen aus, die kein Krystallwasser enthalten.

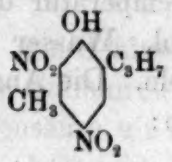
Silbersalz[2]), aus dem Kaliumsalz mit Silbernitrat, bildet deutlich ausgebildete prismatische oder tafelförmige, in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem lösliche Krystalle, die ziemlich lichtbeständig und wasserfrei sind.

Kupfersalz, hellgrüne, concentrisch gruppirte Blättchen.

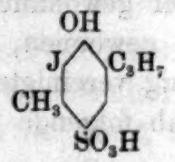
Kurzes Erwärmen der Säure oder eines ihrer Salze mit starker Salpetersäure verwandelt dieselbe unter Jodabscheidung und Bildung von Schwefelsäure in einen Nitrokörper, welcher auf Wasserzusatz als gelbes Oel ausfällt. Durch Ueberführung in das Ammonsalz gereinigt, erstarrte die Substanz zu einer bei 53°—54° schmelzenden Krystallmasse, und erwies sich hierdurch, sowie ihre sonstigen Eigenschaften als das erwartete Dinitrothymol, welches von Lallemand[3]) aus Thymolsulfonsäure und von R. Schiff[4]) aus Nitrosothymol mit

[1]) Berechn. f. wasserfreies Baryumsalz: Ba=16,21 %. Gef. 16,11 %.
[2]) Berechn. f. wasserfr. Silbersalz: Ag=23,30 %. Gef. 23,20 %.
[3]) Ann. chim [3] 49, 148.
[4]) Ber. 8, 1501.

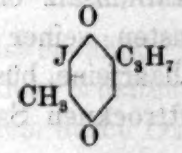
concentrirter Salpetersäure erhalten worden ist. Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass diesem Nitrokörper die Formel I zukommt und daher der Jodthymolparasulfosäure die entsprechende Formel II ertheilt werden muss.



I.



II.



III.

O-(methyl)-jodthymochinon (Formel III) wird aus der schwefelsauren Lösung eines Salzes der Säure durch vorsichtigen allmählichen Zusatz von verdünnter Chromsäurelösung in nahezu quantitativer Ausbeute als rothgelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Zur Reindarstellung des Chinons wird die abgesaugte Krystallmasse mit Wasserdampf übergetrieben, und das ohne Zersetzung mit Zurücklassung geringer Mengen eines gelblichen Harzes (polymeres Chinon?) in die Vorlage übergegangene, zu einem rothen Krystallkuchen erstarrte Oel aus wenig siedendem 95procent. Weingeist umkrystallisirt, woraus es in prächtig gelbrothen prismatischen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromats anschiesst. Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}JO_2$:	Gefunden:
C	41,37	41,67 %
H	3,79	3,94 „
J	43,79	43,33 „.

O-(methyl)-jodthymochinon, schmilzt bei 61°[1]), löst sich fast nicht in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und ist, wie alle bisher dargestellten Jodchinone, feurig gelbroth gefärbt, während die entsprechenden Chlor- und Bromchinone unter sich gleich und rein goldgelb sind. Bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos und kaum flüchtig, geht es mit Wasserdampf nicht eben schnell über.

---

[1]) Das wie früher angegeben bei 58° schmelzende Chinon war noch nicht absolut rein.

Das Hydrochinon wird leicht durch Schütteln der ätherischen Chinonlösung mit Salzsäure und $SnCl_2$ bis zur Entfärbung erhalten. Der Aether hinterlässt es als anfangs ölförmige, erst nach einigem Stehen im Exsiccator strahlig krystallinisch werdende Masse. Aus verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen, prismatischen Krystallen, welche bei 74° schmelzen. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

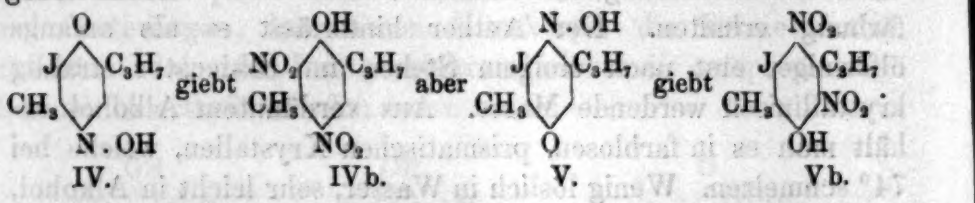
Jodthymochinonmonoxim (Formel IV folg. S.)

bildet sich sehr glatt und ganz ausschliesslich bei zweistündigem Kochen einer Lösung des Chinons in 75procent. Alkohol mit einem grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin. Die nach beendigter Reaction zum Sieden erhitzte alkoholische Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser vermischt und nach Zufügen einiger Tropfen Alkohol zur Krystallisation hingestellt. Beim Erkalten füllt sich die Flüssigkeit mit einer prachtvollen Krystallisation zolllanger, goldgelber, durchsichtiger, flacher Prismen und Nadeln, während nur wenig in der Mutterlauge bleibt und durch Wasserzusatz ausgefällt werden kann. Ausbeute vollkommen quantitativ. Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz ergab für Monoxim stimmende Werthe.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}JNO_2$:	Gefunden:
J	41,63	41,40 %
N	4,60	5,40 „.

Jodthymochinonoxim bildet lange, goldgelbe Nadeln und Prismen, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt und zersetzt sich rasch erhitzt bei ca. 130°. Bildet ein gut krystallisirendes, in kaltem Wasser schwer, in verdünnter Natronlauge fast unlösliches Natronsalz, welches sich in Gestalt glänzender, grüngelber Blättchen beim Zutröpfeln einer alkoholischen Oxim-Lösung zu verdünnter Natronlauge ausscheidet. Die alkalische Lösung des Oxims ist rothgelb. Durch Salpetersäure wird das Oxim unter Jodausscheidung und gleichzeitiger Nitrirung zu dem bereits erwähnten Dinitrothymol oxydirt, wodurch eine Entscheidung zwischen den beiden an und für sich möglichen Structurformeln IV und V ermöglicht wird, indem nnr ein Oxim der Formel IV durch Oxydation ein Thymolderivat liefern kann, während

ein Körper der Formel V ein Derivat des Carvacrols ergeben muss:



IV. IVb. V. Vb.

Sodann würde auch im II. Fall das Jod, als in Meta-Stellung zum Hydroxyl stehend, nicht so leicht durch die Nitro-Gruppe verdrängt werden, da die Salpetersäure wohl zunächst ihren Angriff auf das in Ortho-Stellung zum Hydroxyl stehende Wasserstoffatom richten und einen Körper der Formel Vb bilden würde.

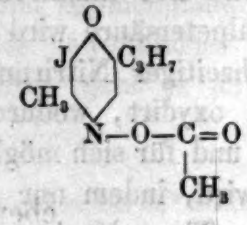
Es wird demnach hier ebenso, wie Verf. bereits an anderer Stelle[1]) an einer Reihe von Beispielen zeigen konnte, „nur dasjenige Chinonsauerstoffatom durch die Oximido-Gruppe ersetzt, in dessen Ortho-Stellung sich noch ein Wasserstoffatom befindet."

Das Acetylderivat des Jodthymochinonoxims wurde durch einstündiges Erwärmen desselben mit der fünffachen Menge Acetanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat leicht erhalten. Auf Wasserzusatz scheidet es sich zunächst ölförmig ab, erstarrt jedoch nach längerem Stehen zu einer blättrigen, gelben Krystallmasse. Aus verdünntem Alkohol wurde es in schönen, goldgelben, flachen Nadeln erhalten, welche bei 69°—70° schmelzen, und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird es leicht verseift, und beim Ansäuern fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag des Oxims nieder.

Eine Jodbestimmung des exsiccatortrocknen Körpers ergab:

	Ber. f. $C_6.H.(CH_3)(C_3H_7)J.O.(N{-}O{-}C_2H_3O)$:	Gefunden:
J	36,60	36,89 %.

Es liegt demnach ein Monacetylderivat von der Formel

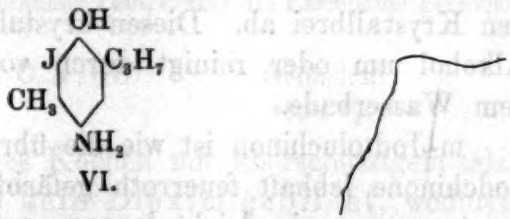


vor.

[1]) Ber. **21**, 3315.

Jodamidothymol.

Das Zinn-Doppelsalz dieser Base wird in der theoretischen Ausbeute erhalten, wenn eine Lösung des Oxims in alkoholischer Salzsäure mit der zur Entfärbung nöthigen Menge $SnCl_2$ allmählich vermischt wird. Da die Verbindung in Alkohol leicht, in wässriger Salzsäure dagegen sehr schwer löslich ist, so erhält man das Doppelsalz beim Verdunsten der Reactionslösung bei gewöhnlicher Temperatur in einer flachen Schale in wohl ausgebildeten, farblosen, grossen, prismatischen Krystallen, welche sich jedoch beim Aufbewahren sehr bald violett färben. Das daraus durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen erhaltene, ziemlich schwer lösliche HCl-Salz oxydirt sich sehr rasch unter Braunfärbung und das Gleiche ist in noch höherem Maasse bei der durch NH_3 abgeschiedenen Base der Fall, so dass ein reines Präparat von letzterer nicht zu erhalten war. Der Nachweis, das o-Jod p-amidothymol von der Formel VI



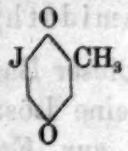
VI.

vorlag, konnte durch Oxydation des Zinn-Doppelsalzes mit Chromsäure in einwandfreier Weise nachgewiesen werden, indem ganz glatt das oben beschriebene Jodthymochinon vom Schmelzp. 61° gebildet wurde. Bei der angegebenen vorsichtigen Art der Reduction war demnach das Jod nicht durch Wasserstoff ersetzt worden.

A. a. O.[1]) ist ferner ein durch Oxydation der o-Jod-orthokresolsulfonsäure mit Chromsäure dargestelltes Jodtoluchinon kurz beschrieben. Da damals die von dem Körper zur Verfügung stehende Menge nicht zu eingehender Untersuchung ausreichte, so hat Hr. Stud. Fr. Mussmann auf meine Veranlassung nachträglich einige ergänzende Versuche angestellt, die hier mitgetheilt werden sollen.

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 340.

Metajodtoluchinon



erhält man in einer Ausbeute von höchstens 20% der Theorie (die früher einmal beobachtete bessere Ausbeute konnte nicht wieder erhalten werden) bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung der o-Jod-o-Kresol-p-sulfonsäure mit verdünnter Chromsäurelösung. Man verwendet etwa das $1^1/_2$fache der theoretischen Menge Chromsäure und schüttelt nach einstündigem Stehen mit Aether aus. Die wässrige Lösung wird nochmals mit etwas Chromsäure versetzt und nach kurzem Stehen zum zweiten Mal mit Aether ausgeschüttelt, welcher noch etwas Chinon aufnimmt.

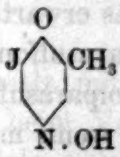
Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, stark mit Jod verunreinigte Chinon lässt man bis zum Verdunsten des Jods in alkoholischer Lösung in einer flachen Schale stehen, vermischt den Rückstand mit Wasser und saugt den Krystallbrei ab. Diesen krystallisirt man aus 75procent. Alkohol um oder reinigt durch vorsichtige Sublimation auf dem Wasserbade.

m-Jodtoluchinon ist wie die übrigen bisher beschriebenen Jodchinone lebhaft feuerroth gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, leicht dagegen unter theilweiser Zersetzung mit Wasserdampf flüchtig; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser. Der Schmelzpunkt wurde früher zu 115°, diesmal etwas höher, zu 116°—117° gefunden.

m-Jodtoluhydrochinon $C_6H_2(\overset{2}{C}H_3\overset{1}{O}H.\overset{4}{O}H.\overset{6}{J})$ wird am einfachsten durch Schütteln einer ätherischen Chinonlösung mit verdünnter salzsaurer $SnCl_2$-Lösung bis zur Entfärbung erhalten. Den Aetherrückstand krystallisirt man aus kochendem Wasser um, worin das Hydrochinon sich leicht löst und beim Erkalten in seideglänzenden, weichen, farblosen, strahlig gruppirten Nadeln auskrystallisirt. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in siedendem Wasser, weniger in kaltem. Schmelzp. 110°—111°.

	Berechnet für $C_7H_7JO_3$:	Gefunden:
C	33,60	33,87 %.
H	2,80	3,04 „.

m-Jodtoluchinonmonoxim



bildet sich glatt und ausschliesslich bei kurzem Erwärmen einer alkoholischen Chinonlösung mit einem grossen Ueberschuss (drei- bis vierfache theoretische Menge) von salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade. Auf Wasserzusatz zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung krystallisirt es in goldgelben, kurzprismatischen, häufig wurmartig gekrümmte Aggregate bildenden Krystallen aus, leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in heissem Wasser, löslich mit gelbrother Farbe unter Salzbildung in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Schmilzt unter Zersetzung bei 156°.

Jodbestimmung bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrockneter Substanz ergab:

	Ber. f. $C_6H_2(CH_3.J.O.N.OH)$:	Gefunden:
J	48,29	48,84 %.

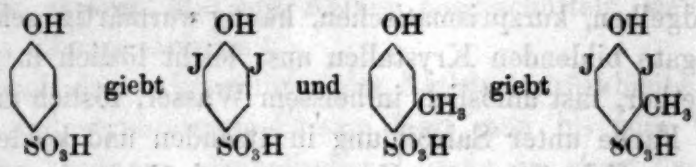
Selbst durch tagelanges Kochen mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin wird kein Dioxim gebildet, wodurch die aufgestellte Regel von neuem bestätigt wird.

Kurzes Kochen oder einiges Stehen in der Kälte mit starker Salpetersäure verwandelt das Oxim glatt in das gewöhnliche Dinitroorthokresol vom Schmelzp. 85°—86°, woraus für das Oxim die oben gegebene Formel folgt. Das durch Reduction des Oxims mit $SnCl_2 + HCl$ erhaltene Amidoprodukt, jedenfalls o-Jod-p-amido-o-Kresol, wird durch Chromsäure oder Eisenchlorid zu Jodtoluchinon oxydirt.

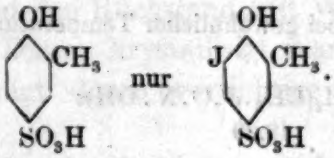
Die Jodirung der vor einiger Zeit von Claus und Krauss[1]) untersuchten Metakresol-p-sulfonsäure $C_6H_3(\overset{1}{O}HC\overset{3}{H}_3S\overset{4}{O}_3H)$ hat endlich Hr. Dr. August Dreher auf meine Veranlassung ausgeführt, und dabei festgestellt, dass bei Anwendung von 1 Atom Jod immer Dijodsulfonsäure entsteht, während die

[1]) Ber. 20, 3089.

Hälfte der Kresolsulfonsäure unangegriffen bleibt, dass aber mit 2 Atomen Jod vollkommene Jodirung erreicht wird. Die erhaltene o-Dijod-m-kresol-parasulfonsäure lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in allerdings recht geringer Ausbeute das erwartete m-Dijodtoluchinon. Das Verhalten der Metakresolparasulfonsäure stimmt hiernach vollkommen mit dem der Phenolparasulfonsäure überein, was ohne Weiteres verständlich ist, wenn man berücksichtigt, dass bei beiden Verbindungen die beiden der orientirenden Wirkung des Hydroxyls ausgesetzten Ortho-Stellen noch frei sind, während bei der o-Kresol-p-sulfonsäure, die eine Ortho-Stelle durch Methyl besetzt ist. Ein Blick auf folgende Zusammenstellung genügt, das Gesagte zu zeigen:



dagegen giebt:



Dijod-m-kresol-p-sulfonsäure:

$$C_6H(\overset{1}{O}H)\overset{2}{J}(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{S}O_3H)\overset{6}{J}.$$

m-kresol-p-sulfonsaures Kali wurde in der öfter beschriebenen Weise mit 2 Atom. Jod jodirt. Das Kaliumsalz des gebildeten Jodderivats scheidet sich grösstentheils während der Operation in kleinen, bräunlich gefärbten, blättrigen Krystallen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gab das lufttrockene Salz bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_6HCH_3J_2OH$, SO_3K + aq.:	Gefunden:	
H_2O	3,63	3,8 %.	
	Ber. f. wasserfreies Salz:	Gefunden:	
		I.	II.
J	58,1	52,4	54,01 %.

Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich. Auf Zusatz von $BaCl_2$ zu seiner gesättigten Lösung

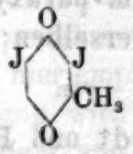
scheidet sich das Baryumsalz als gelblich weisses, krystallinisches Pulver aus, welches auch in heissem Wasser nicht bedeutend löslich ist.

	Ber. f. wasserfr. Salz (bei 110°):	Gefunden:
Ba	13,5	13,4 %.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure krystallisirt beim Verdunsten im Exsiccator in leicht löslichen, kleinen Nadeln, welche sich bei 70° unter Jodabscheidung zu zersetzen beginnen. Die wässrige Lösung zersetzt sich in gleicher Weise bei längerem Kochen oder Verdunsten in der Wärme.

Auch beim Jodiren mit nur 1 At. Jod wurde ausschliesslich Dijodsulfonsäure erhalten, während die Hälfte der m-Kresol-p-sulfonsäure unverändert blieb.

M-Dijod-toluchinon

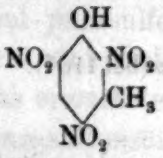


bildet sich neben viel freiem Jod und harzigen Produkten in einer Ausbeute von höchstens 15 % der Theorie durch Oxydation der schwefelsauren Lösung der m-Dijod-m-kresolsulfonsäure mit wenig überschüssiger Chromsäure. Das ausfallende Chinon wird mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten desselben bleibende Rückstand nach der Verflüchtigung des Jods aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Chinon scheidet sich in Gestalt bräunlich rothgelber, goldglänzender Blätter aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol die den Jodchinonen eigenthümliche granatrothe Färbung annehmen. Es schmilzt bei 112°—113°, sublimirt unter partieller Zersetzung in gelbrothen, grossen Blättern, und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

	Ber. f. $C_6H.O_2J_2CH_3$:	Gefunden:
J	67,91	68,5 %.

Die Structur der Dijodsulfonsäure und somit des Chinons ergiebt sich daraus, dass erstere mit kalter concentrirter

Salpetersäure unter Jodabscheidung glatt in das gewöhnliche Trinitrometakresol von der Formel:



übergeführt wird, welches durch Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser, und Umkrystallisiren des Ausgefallenen aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 104°—105° leicht erhalten werden konnte, und sich mit einem durch Nitriren von reinem m-Kresol erhaltenen Präparat identisch zeigte.

Freiburg i. B., im März 1889.

XXVIII. Ueber Chlor-brom-paraxylole und einige Derivate derselben;

von

C. Willgerodt und R. Wolfien.

I. Chlor-brom-paraxylole.

Die Halogenirung des p-Xylols wurde von uns stets in Gegenwart von Eisenfeile vorgenommen; dieselbe geht bei Ausschluss von Wärme schnell und sicher unter Vermeidung der Seitenketten von statten. Wir unterlassen nicht, den Fachgenossen das Eisen wieder und wieder als Halogenüberträger für aromatische Kohlenwasserstoffe zu empfehlen, da dasselbe vor dem Jode unbestreitbar Vorzüge besitzt. Die Halogenverbindungen des Eisens lassen sich stets mit der grössten Leichtigkeit vom Halogenirungsprodukt trennen, während das Jod in kleinen Mengen in die Verbindungen eintritt, die nur mit Mühe wieder daraus entfernt werden können.

1. Darstellung des Chlorparaxylols.

Als Ausgangsmaterial für die Chlor-brom-para-xylole wurde das bereits bekannte Monochlor-p-xylol verwendet, welches wir folgendermassen darstellten: Je 10 Grm. p-Xylol wurden mit

1 Grm. Eisenfeile versetzt, und darauf in dasselbe etwa eine halbe Stunde lang ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Das Kölbchen, worin die Chlorirung stattfand, wurde durch Wasser gekühlt. Die Einleitung des Chlors wurde unterbrochen, sobald sich am unteren Ende des Einleitungsrohres einige feste Körner von Dichlor-p-xylol angesetzt hatten. Wird die so gewonnene Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhält man ungefähr $^1/_3$ derselben als reines Monochlor-p-xylol vom Siedepunkte 183°—184°, das Uebrige ist ein Gemenge von Mono- und Dichlorid, sowie von der Ausgangssubstanz und dem Monochlorid.

2. Monochlormonobromparaxylol.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetze man 10 Grm. des Monochlorxylols mit etwas Eisenfeile und trage in dasselbe unter Umschütteln langsam gegen 11,5 Grm. Brom ein. Die Reaction geht unmittelbar, unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung und unter merklicher Temperaturerhöhung vor sich, weshalb es sich auch hier empfiehlt, mit Wasser zu kühlen. Nach beendigter Umsetzung wird die ganze Masse fest. Um das neu entstandene Produkt von den färbenden Eisenverbindungen zu trennen, löse man dasselbe in kochendem Alkohol, filtrire und fälle mit Wasser. Nimmt man den so gewonnenen, fast weissen Körper wiederum in heissem Alkohol auf, so krystallisiren aus demselben perlmutterglänzende Blättchen, die denen des Dichlorparaxylols ausserordentlich ähnlich sind und merkwürdiger Weise auch denselben Schmelzpunkt, 66°, besitzen. Sind die Krystalle von Bromchlor-p-xylol dem Licht ausgesetzt, so bräunen sie sich und verlieren ihren Krystallglanz. Eine Verbrennung der neuen Verbindung lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet auf C_8H_8ClBr:	Gefunden:
C	43,7	43,72 %
H	3,64	3,73 „

Was die Structur des Brom-chlor-p-xylols anbetrifft, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe durch die Formel $C_6H_2(\underset{1}{CH_3})(\underset{4}{CH_3})\underset{2}{Cl}\underset{5}{Br}$ angedeutet wird; trotz vieler Versuche ist es uns indessen nicht gelungen, dieselbe mit Sicherheit fest-

zustellen, weder dadurch, dass wir unsere Verbindung auf dem bekannten Wege in ein Durol überzuführen suchten, noch dadurch, dass wir das Brom-chlor-p-xylol zu Chlor-brom-terephtalsäure oxydirten und diese mit Aetzkalk und auch Aetzbaryt behandelten, um daraus ein Chlorbrombenzol darzustellen.

3. Monochlordibromparaxylol.

Bei der Darstellung des Monochlordibrom-p-xylols ist das Arbeiten mit kleinen Mengen aus dem Grunde geboten, weil die Halogenirung bei Anwendung grosser Quantitäten leicht über die vorgesteckte Grenze hinausgeht, indem sämmtliche Wasserstoffatome des Benzolrestes der Verbindung ersetzt werden. Wir erreichten unsern Zweck dadurch, dass wir zu je 5 Grm. Chlorbromparaxylol wenig Eisenfeile setzten und darauf unter guter Kühlung mit Wasser und beständigem Umschütteln gegen 3,8 Grm. Brom hinzutröpfelten. So gearbeitet, verläuft die Reaction äusserst langsam und ist erst nach ungefähr 2 Tagen vollendet. Das Reactionsgemisch enthält unverändertes Ausgangsmaterial, Chlordi- und Chlortribrom-p-xylol, gefärbt durch die Bromverbindungen des Eisens. Zur Isolirung des Chlordibromxylols ziehe man die vorliegende Masse mit kaltem Alkohol aus, wodurch Bromeisen und Chlorbrombenzol eliminirt werden. Den Rückstand koche man mit Alkohol und filtrire die Lösung von dem unangegriffenen Eisen ab. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich aus demselben sofort Chlortribrom-p-xylol in feinen, weissen Nadeln aus. Das Filtrat von dieser Substanz enthält die geringen Mengen von Chlordibrom-p-xylol, welches sich gebildet hat. Es krystallisirt aus demselben langsam, mit Spuren von Chlortribrom-p-xylol verunreinigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Chlordibrom-p-xylols aus Alkohol wird dasselbe vollständig rein erhalten.

Das Monochlordibromparaxylol ist ein in weissen Nadeln krystallisirender, bei gewöhnlicher Temperatur in Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform verhältnissmässig leicht löslicher Körper, der bei 93° schmilzt. Eine Verbrennung desselben lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	32,16	31,82 %
H	2,34	2,51 „ .

4. Monochlortribrom-paraxylol.

Ausgezeichnete Ausbeuten von diesem sehr leicht darzustellenden Körper erhält man, wenn man 10 Grm. Chlorparaxylol mit Eisen beschickt und darauf unter Umschütteln 34,2 Grm. Brom nach und nach hinzufügt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung scheidet sich die Chlortribromverbindung, rothgefärbt, in fester Form aus. Da dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol schwer oder gar unlöslich ist, so lässt sie sich sehr leicht dadurch reinigen, dass man aus dem Reactionsgemisch die farbigen Beimischungen mit heissem Alkohol auszieht. Eine weitere ausgezeichnete Reinigungsmethode ist die Sublimation; durch dieselbe wird das Chlortribrom-p-xylol in schönen weissen Nadeln gewonnen, die bei 234° schmelzen. Als gute Lösungsmittel für diese Substanz führen wir Benzol, Eisessig und Chloroform an. Die Formel der Verbindung wurde durch eine Verbrennung erwiesen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	25,43	25,32 %
H	1,58	1,66 „ .

Die Constitution dieses Chlorbromxylols ist selbstverständlich, dieselbe wird durch die Formel $C_6(\underset{1}{CH_3})(\underset{4}{CH_3})\underset{2}{Cl}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}\underset{6}{Br}$ wiedergegeben.

5. Dichlormonobromparaxylol.

Die Darstellung des Monobromderivats vom Dichlor-p-xylol ergab dieselben Schwierigkeiten wie die des Dibrommonochlorprodukts. Bis jetzt sind unsere Methoden unzulänglich, den Halogenirungsprocess in bestimmten Grenzen zu erhalten, wie das schon längst erwiesen ist bei der Halogenirung des Benzols. Von allen Chlor- und Bromverbindungen dieses Kohlenwasserstoffes lassen sich die Tri- und Pentasubstitutionsprodukte am schwierigsten durch directe Halogenirung gewinnen, was Jedermann erfahren hat, der Trichlor- und Tribrombenzol etc. darzustellen Gelegenheit hatte. Auch

das Monobrom-p-dichlorbenzol vom Schmelzp. 38°, Chlor-p-dibrombenzol, Brom-o-dichlorbenzol etc. etc., gemischte Trihalogenbenzole, die Willgerodt zuerst dargestellt hat, machen keine Ausnahme von dieser Regel. Bei der Halogenirung des Benzols und des p-Xylols, und wahrscheinlich überhaupt bei der von mono- und dialkylirten Benzolen, ist man nicht im Stande, dem Processe halt zu gebieten, sobald sich die Trihalogenverbindungen gebildet haben, es bilden sich vielmehr mit Vorliebe in hervorragenderer Menge stets die Tetrasubstitutionsprodukte. Es ist überhaupt eine auffallende, sehr bemerkenswerthe Erscheinung, wie der eine von uns betonen möchte, dass sich bei der Chlorirung und Bromirung des Benzols die Verbindungen mit gerader Anzahl von Halogenatomen leichter bilden, als die mit ungerader.

Versetzt man 5 Grm. Dichlorparaxylol vom Schmelzp. 66° mit etwas Eisen und 4,6 Grm. Brom, so bildet sich, wenngleich diese Brommenge zur Erzeugung des Monobromides berechnet ist, zum grössten Theil Bibrombichlor-para-xylol. Schüttelt man das Reactionsprodukt, nachdem dasselbe 3 Tage lang gestanden hat, mit kaltem Alkohol, so gewinnt man zum grössten Theil unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Den verbleibenden Rest löse man in kochendem Alkohol auf und lasse zunächst das Dichlor-dibrom-para-xylol ausfallen; aus den Mutterlaugen desselben gewinnt man bei weiterem Krystallisiren Fractionen, deren Schmelzpunkt bei etwa 100° liegt; werden diese durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, so erhält man Monobromdichlorbenzol vom Schmelzpunkt 96° (uncorr.); dasselbe ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Eine Verbrennung von $C_6H(CH_3)_2Cl_2Br$ lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	37,71	37,48 %.
H	2,75	2,98 „.

6. Dibromdichlorparaxylol.

Die Verbindung $C_6(CH_3)_2Cl_2Br_2$ wird erhalten, wenn man das Dichlorprodukt mit der berechneten oder auch einer geringeren Brommenge versetzt, wie soeben gezeigt wurde. Durch

Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 226°. Es ist, wie alle vollständig halogenirten Benzole, schwer in Alkohol, leichter in Benzol löslich, lässt sich aber leicht sublimiren und somit auch auf diesem Wege reinigen.

Verbrennung des Dibromdichlorparaxylols:

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,82	28,72 %
H	1,8	1,95 „

7. Trichlormonobromparaxylol.

Ein Versuch, zuerst Trichlorpararaxylol darzustellen und dieses zu bromiren, wurde aufgegeben, weil die Ausbeute an jenem Produkt eine zu geringe war. Leicht lässt sich die Verbindung indessen in der Weise darstellen, dass man Monochlor-monobrom-p-xylol in Gegenwart von Eisen weiter chlorirt. Zu diesem Zwecke wurden 5 Grm. Chlorbromxylol mit Eisenfeile versetzt, und ein kräftiger Chlorstrom in die Mischung eingeleitet. Nach sechs- bis zehnstündiger Chlorirung wurde das Reactionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgezogen, und der zurückbleibende Rest in kochendem Alkohol aufgenommen. Die ersten durch Krystallisation erhaltenen Fractionen wurden weiter durch Sublimation gereinigt und ergaben alsdann Monobromtrichlor-p-xylol vom Schmelzp. 219°. Eine Verbrennung dieses Produktes lieferte die folgenden Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	33,27	33,18 %
H	2,07	2,09 „

Die Löslichkeitsverhältnisse der neuen Substanz sind die der vollständig halogenirten p-Xylole.

Am Schlusse dieses Capitels angelangt, unterlassen wir nicht, einige allgemeine Eigenschaften, die den gemischten Halogen-p-xylolen zukommen, hervorzuheben. Alle diese Verbindungen sind mit Wasserdampf destillirbar, sie sind sublimirbar, mehr oder weniger löslich in Alkohol und lassen sich durch Fällen mit Wasser aus solchen Lösungen leicht reinigen; alle, mit Ausnahme des Monobrom-monochlor-p-xylols, das in Blättern auftritt, krystallisiren in Nadeln.

II. Derivate von Brom-chlor-p-xylol.

1. Mononitrobromchlor-p-xylol.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetze man Chlorbrom-p-xylol mit der fünffachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure und leite die Reaction durch Erwärmen ein. Die Nitrirung findet alsdann unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe statt. Der Process ist, wenn man 10 Grm. der organischen Substanz in Arbeit nimmt, nach einer halben Stunde beendigt; ein zu langes Erhitzen führt zum Dinitroprodukt. Zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure wird das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, und die verdünnte Säure von dem sich ausscheidenden Nitroprodukt abfiltrirt. Das Mononitrochlorbrom-p-xylol krystallisirt in gelblichen Nadeln; es löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig; durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin es sich schwieriger löst, gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 99,5°. Eine Verbrennung von solcher Substanz lieferte das folgende Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
C	36,2	36,3 %
H	2,6	2,7 „ .

Um die Beweglichkeit der Halogenatome dieser Mononitroverbindung zu prüfen, wurde dieselbe mit Anilin, sowie auch mit alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschmolzen und bis auf 300° erhitzt. Selbst nach 24stündiger Einwirkung war keine Einwirkung zu constatiren. Das Mononitrochlorbromxylol wurde unverändert wiedergewonnen. Die Nitrogruppe scheint also auf die Beweglichkeit der Halogenatome keinen oder doch nur einen äusserst geringen Einfluss auszuüben.

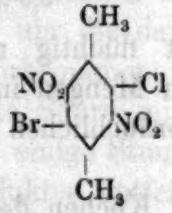
2. Dinitrochlorbrom-p-xylol.

Wird Mononitrochlorbrom-p-xylol mit der 5—6fachen Menge rauchender Salpetersäure erhitzt, so verschwindet die gelbliche Farbe desselben allmählich und macht einer weissen Platz, indem sich die Dinitroverbindung bildet. Dinitrochlorbrom-p-xylol ist fast unlöslich in Aether und Alkohol, es löst

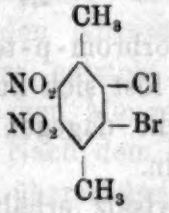
sich schwierig in kochendem Eisessig, verhältnissmässig leicht dagegen in Chloroform und Benzol; aus letzterem werden kleine, wohl ausgebildete, messbare Krystalle erhalten, die bei 245° (uncorr.) schmelzen. Eine Verbrennung dieser Krystalle lieferte auf das Dinitrochlorbromxylol stimmende Werthe:

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,02	30,99 %
H	1,93	2,03 „ .

Als wir 1 Grm. Dinitrochlorbrom-p-xylol mit alkoholischer Anilinlösung im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 270° erhitzten, war der Röhreninhalt schwarzbraun gefärbt; ein kleiner Theil des Ausgangsmaterials war verkohlt, der grösste Theil aber war unverändert geblieben und wurde in Form von Krystallen wiedergewonnen. Diese Unbeweglichkeit der Halogenatome ist insofern auffallend, als man in allen Fällen gezwungen ist, ausser der Metalagerung der Nitrogruppen zu den Halogenen entweder Ortho- oder aber Parastellung anzunehmen, wie aus den folgenden Formeln 1 und 2 zu ersehen ist:



1.



2.

Jedenfalls spricht sie zu Gunsten der ersten Formel, denn in der zweiten nimmt sowohl das Chlor-, wie auch das Bromatom zu den beiden Nitrogruppen die Stellung 1:3:4 ein, welche Stellung wir auch im Laubenheimer'schen Dinitrochlorbenzol kennen. Läge eine solche homologe Verbindung vor, so wäre es höchst wahrscheinlich, dass eine der Nitrogruppen durch Basen eliminirt werden könnte.

3. Chlorbromtoluylsäure.

Die Chlorbrom-p-toluylsäure wurde dadurch gewonnen, dass wir 5 Grm. Chlorbrom-p-xylol mit 11,4 Grm. Chromsäure in Eisessig oxydirten. Die Einwirkung begann bereits in der Kälte; um die Umsetzung zu beschleunigen, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade 6 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit

wurde Wasserdampf in den mit den Substanzen beschickten Kolben eingeleitet, um die Essigsäure daraus abzudestilliren. Mit der Essigsäure gingen etwa 2 Grm. eines gelblichen Körpers in die Vorlage über, der sogleich fest wurde, und sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies. Da die angewandte Chromsäure darauf berechnet war, die beiden Methylgruppen des Xylols zu oxydiren, so geht aus diesem Versuche hervor, dass sich dasselbe mit diesem Reagens schwierig bearbeiten lässt. Der Rest, welcher nach dem Vertreiben des Eisessigs in dem Kolben verblieb, wurde mit Natronlauge gekocht, und die alkalische, vom Chromhydroxyd getrennte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert. Der weisse, ausfallende Körper wurde in Aether aufgenommen, er krystallisirte daraus in schönen Blättchen vom Schmelzp. 185°. Eine Verbrennung der vorliegenden Säure zeigte, dass sie eine Chlorbromtoluylsäure ist.

	Ber. auf $C_6H_2ClBr(CH_3)(CO_2H)$:	Gefunden:
C	38,47	38,4 %
H	2,4	3,9 „ .

Die Chlorbrom-p-toluylsäure ist flüchtig mit Wasserdämpfen; sie löst sich nur in geringen Mengen in kochendem Wasser, leicht dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Barytsalz erhält man durch Kochen der Säure mit Wasser in Gegenwart von Baryumcarbonat; es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser.

4. Chlorbromterephtalsäure.

Erhitzt man je 1 Grm. Chlorbromparaxylol mit 30 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 im geschlossenen Rohr 4 Stunden lang auf 200°, so oxydirt sich dasselbe zu Chlorbromterephtalsäure, die sich in der ganzen Flüssigkeit in Form eines weissen, krystallinischen Körpers vertheilt. Die Röhren sind mit Vorsicht zu öffnen, da sie ziemlich starken Druck enthalten. Die reine Chlorbromterephtalsäure schmilzt nicht, sie sublimirt bei einer Temperatur von 200°—300°; wird sie jedoch durch geringe Mengen von Nitroverbindungen, die sich als Nebenprodukte bilden, verunreinigt, so schmilzt sie gegen 300°. Diese zweibasische Säure ist nur sehr wenig in Wasser,

leichter dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich. Es gelingt indessen nur sehr schwer, dieselbe zum Krystallisiren zu bringen. Eine Verbrennung der Säure lieferte das folgende Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,93	40,76 %
H	3,83	3,33 „

Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser; dasselbe lässt sich wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser nur durch kräftiges Kochen derselben mit kohlensaurem Baryt und Wasser in bescheidenem Maasse darstellen.

Bei einer Analyse des wasserfreien Salzes wurden 33,14 % Ba gefunden, berechnet 33,06 %.

5. Chlorbrommononitrotoluylsäure.

Mononitrochlorbromparaxylol lässt sich mit verdünnter Salpetersäure nur schwierig oxydiren; die Dinitroverbindung wurde mit diesem Reagens fast gar nicht umgesetzt. Aus diesem Grunde wurden die Chlorbromtoluyl- und -terephtalsäure nitrirt, um die davon derivirenden Nitrosäuren zu erzeugen. Chlorbrommononitrotoluylsäure entsteht, wenn man die halogenirte Säure mit der 5—6fachen Menge rauchender Salpetersäure einige Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten des Reactionsproduktes entferne man die überschüssige Salpetersäure mit Wasser und löse die restirende organische Säure in kochendem Alkohol auf, woraus sie in Nadeln krystallisirt. Wird die Mononitrochlorbromtoluylsäure über 200° erhitzt, so sublimirt sie; ihr Schmelzpunkt liegt bei 220° (uncorr.); mit Wasserdämpfen ist sie destillirbar. Diese Säure löst sich gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auf; von kochendem Wasser wird sie schwieriger aufgenommen, jedoch so, dass man mit Hülfe von kohlensaurem Baryt ihr Baryumsalz bilden kann, welches wiederum mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt.

0,2145 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,066 Grm. $BaSO_4$, also 18,97 % Ba; berechnet wurden 18,92 %.

6. Mononitrochlorbromterephtalsäure.

Auch diese Säure wurde durch Nitrirung gewonnen. Je 1 Grm. Chlorbromterephtalsäure wurde mit 6 Grm. rauchender

Salpetersäure 2 Stunden lang erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Salpetersäure durch Filtriren entfernt. Die Mononitrochlorbromterephtalsäure wird nach dem Trocknen am besten durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt; in siedendem Alkohol löst sie sich schwer, leichter dagegen in Aether, Chloroform und Eisessig; auch in kochendem Wasser ist sie etwas löslich. Die Mononitrochlorbromterephtalsäure beginnt zu sublimiren, sobald sie über 200° erhitzt wird, bei etwa 300° schmilzt sie. Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser.

Das wasserfreie Salz lieferte 29,77 % Ba statt 29,81 %.

Freiburg i. B., im April 1889.

Beiträge zur Kenntniss der auf nassem Wege entstehenden Modificationen des Cadmiumsulfides;

von

Nik. von Klobukow.

Bei der Darstellung des Cadmiumsulfides auf nassem Wege werden bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen verschieden gefärbte Produkte erhalten, deren Nuancen von Hellgelb bis Dunkelrothbraun variiren; man glaubte früher, die Farbenunterschiede der Niederschläge, sowie die wahrgenommenen Unterschiede in der Dichte auf eine Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung zurückführen zu können.

Aus den umfassenden Untersuchungen von O. Follenius[1]) und G. Buchner[2]) ging jedoch hervor, dass in wässrigen Lösungen unter allen Umständen nur eine Schwefelungsstufe des Cadmiums, das Einfachschwefelcadmium, gebildet wird, dass somit den verschieden gefärbten Niederschlägen die gleiche empirische Zusammensetzung zukommt.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob wir es hier mit sog. „physikalisch-isomeren“ Schwefelcadmium-

[1]) Z. anal. Chem. 13, 411.

[2]) Chemiker-Ztg. 11, 1087, 1107.

verbindungen zu thun haben, oder vielleicht mit physikalisch verschiedenen Modificationen einer und derselben Schwefelcadmiumverbindung.

In der Arbeit von Follenius, welche einen speciell analytischen Charakter trägt, wird diese Frage nicht discutirt; Buchner, welcher die Bildungsweise und gegenseitige Umwandlung der verschieden gefärbten Niederschläge eingehend studirte, nimmt an, dass auf nassem Wege zwei und nur zwei Modificationen des Cadmiumsulfides entstehen können: eine α-Modification von citronengelber Farbe und eine specifisch-schwerere β-Modification von rother, mennigrother Farbe und erklärt sie als polymere Verbindungen, indem er der ersten die einfache Formel CdS zuschreibt und die zweite durch Zusammenlagerung von 4—6 solcher Moleküle entstanden denkt.[1])

Es sei hier auf die mannigfaltigen Versuchsbedingungen hingewiesen, welche bei der Reindarstellung der genannten Modificationen einzuhalten sind, weil sie wegen der mitspielenden Factoren rein mechanischer Natur von besonderem Interesse erscheinen; die ohne Einhaltung solcher Vorsichtsmassregeln entstehenden Niederschläge sind als Gemische der beiden angenommenen Cadmiumsulfidmodificationen in wechselnden Verhältnissen anzusehen.

Beide Modificationen zeigen in chemischer Beziehung ein durchaus gleiches Verhalten[2]) und sind einer gegenseitigen Umwandlung fähig, welche sowohl unter dem Einfluss chemischer Agentien[3]), als auch durch Wärme[4]) vor sich gehen kann.

Letztere Beobachtung ergänzend, sei erwähnt, dass auch die in Glas gelösten Cadmiumsulfidmodificationen, nach den Versuchen von R. Zsigmondy[5]), unter dem Einfluss der Wärme ähnliche Umwandlungserscheinungen zeigen, wie die von Buchner beobachteten.

Unter Berücksichtigung bekannter Analogiefälle, sowie des Umstandes, dass auch das Cadmiumhydroxyd, nach den Versuchen von Buchner, in zwei Modificationen sich bilden

---

[1]) A. a. O. S. 1088. [2]) Das. [3]) Das. [4]) Das. S. 1108.
[5]) Dingl. Journ. 266, 364.

kann, welche den Cadmiumsulfidmodificationen entsprechen, resp. in dieselben direct übergeführt werden können[1]), gewinnt die Vermuthung, welche über den Charakter der letztgenannten Körper ausgesprochen wurde, an Wahrscheinlichkeit. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage müsste jedoch sowohl das spec. Gew. als auch das krystallographische Verhalten beider Modificationen bestimmt werden. In dieser Hinsicht liefern uns die Arbeiten von Follenius und Buchner keine genügenden Aufschlüsse, da in denselben nur erwähnt wird, dass die helleren Modificationen des Cadmiumsulfides specifisch leichter sind, als die dunkleren; bei der mikroskopischen Untersuchung wurden die Niederschläge übereinstimmend amorph gefunden.[2])

Letztere Beobachtungen scheinen jedoch mit ungenügenden Hülfsmitteln angestellt zu sein: der deutlich krystallinische Habitus der Präparate, welche ich in den Händen hatte, war, selbst bei Anwendung geringer Vergrösserungen, im polarisirten Lichte deutlich zu erkennen.

Bei der Wichtigkeit, welche derartige Isomeriefragen für die Molekularphysik besitzen, schien es mir angezeigt, eine genaue Bestimmung der physikalischen Constanten der Cadmiumsulfidmodificationen vorzunehmen und andererseits weitere Beobachtungen über ihre Eigenschaften und Umwandlungsbedingungen anzustellen, welch letzteres auch vielleicht für die technische Darstellung der so wichtigen Cadmiumfarben von Nutzen sein könnte.

Das konnte um so leichter geschehen, als Hr. Buchner mit dankenswerthester Liebenswürdigkeit mir hierzu eine grössere Anzahl von reinen Präparaten und sonstigen Proben zur Verfügung stellte, und Hr. Prof. K. Haushofer die Güte hatte, eine mikroskopisch-krystallographische Untersuchung sämmtlicher mir zu Gebote stehenden Proben auszuführen.

I. Bestimmung des specifischen Gewichts der Cadmiumsulfidmodificationen.

Diese wurde, unter Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln, nach der Pyknometermethode (Wasser als Benetzungsflüssig-

[1]) A. a. O. S. 1107.
[2]) Follenius, a. a. O. S. 417; Buchner, a. a. O. S. 1088.

keit) ausgeführt und gilt in allen Fällen für eine Temperatur von 17,0°—17,5°.

Die zu untersuchenden Proben wurden bei 105°—107° bis zum constanten Gewicht getrocknet; bei dieser Temperatur gaben beide Modificationen ihr hygroskopisches Wasser mit gleicher Leichtigkeit ab; im trocknen Zustande ist die α-Modification bedeutend hygroskopischer als die β-Modification.

Folgende Werthe wurden erhalten:

	Bezeichnung der Proben	Spec. Gew.	Bemerkungen
1.	α-Mod. von Herrn Buchner dargestellt, rein citronengelb, vollkommen homogen . .	3,906	Mittel aus 3 Beobacht.
2.	„ „ desselben Ursprungs . . .	3,927	„ „ 2 „
3.	„ „ Handelsprodukt von Schahinger	4,072	
4.	„ „ Handelsprodukt unbekannten Ursprungs	4,147	
5.	β-Mod. von Herrn Buchner dargestellt, hochroth	4,492	„ „ 2 „
6.	„ „ desselben Ursprungs, nur etwas heller	4,513	„ „ 2 „
7.	„ „ von Herrn Buchner aus β-Cadmiumhydroxyd dargestellt	4,476 u. 4,487	
8.	Mittelnuancen, pomeranzengelb .	4,328 u. 4,302	

Die grösste beobachtete Differenz der specifischen Gewichte beider Cadmiumsulfidmodificationen beträgt somit 0,607 Einheiten, die der Molekularvolume also 5,6 Einheiten (resp. ein Multiplum dieser Zahl).

Solche Differenzen finden sich aber erfahrungsgemäss nur bei wirklich isomeren Körpern und können durch blosse Aenderung der Entstehungsbedingungen eines und desselben Körpers kaum veranlasst werden.

Dabei ist allerdings zu bemerken, dass die gefundenen Zahlen die Werthe der specifischen Gewichte nicht genau ausdrücken, da beide Cadmiumsulfidmodificationen eine gewisse Menge der zur Ausfällung verwendeten Cadmiumsalze einge-

schlossen zurückhalten, welche nach Follenius[1]) 0,934%—4,284% des Cadmiumsulfides beträgt. Da nun das spec. Gew. der Einschlüsse unter allen Umständen geringer ist als das der Niederschläge, so wären die gefundenen Zahlen etwas zu niedrig; es liesse sich jedoch rechnerisch leicht nachweisen, dass, im schlimmsten Fall, diese Abweichung kaum drei Einheiten der zweiten Decimale betragen würde.

Aeltere Bestimmungen des specifischen Gewichts des auf nassem Wege gebildeten Cadmiumsulfides liegen nicht vor. Das spec. Gew. des Greenokits wurde zu 4,80—4,91 gefunden, das des durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über stark erhitztes Cadmiumchlorid dargestellten Cadmiumsulfids zu 4,5[2]); geschmolzenes künstliches Cadmiumsulfid besitzt das spec. Gew. 4,605.[3])

II. Mikroskopisch-krystallographische Untersuchung der Cadmiumsulfidmodificationen.

Diese Untersuchungen führten zum Ergebniss, dass die auf nassem Wege entstehenden Cadmiumsulfidmodificationen mindestens in zwei, vielleicht aber auch in drei verschiedenen Krystallformen vorkommen können.

Ich lasse die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen, welche von Hrn. Prof. Haushofer gütigst angestellt wurden, folgen.

1. Untersuchung der α-Modification des Cadmiumsulfides.

Mehrere von Hrn. Buchner in grösster Reinheit dargestellte Produkte erwiesen sich in der ganzen Masse krystallisirt; gut ausgebildete Formen waren jedoch nur selten zu finden, meist erscheinen die Krystalle verkümmert, corrodirt, zerbrochen und auf der Oberfläche granulirt. Die besser ausgebildeten Krystalle (Tafeln) gehören aller Wahrscheinlichkeit nach dem hexagonalen System an.

Auch wurden mehrere Handelsprodukte von citronengelber Farbe untersucht; sie reagirten in der ganzen Masse auf das polarisirte Licht, krystallographisch bestimmbare Formen liessen sich jedoch nicht erkennen.

---

[1]) A. a. O. S. 418 ff. [2]) Ann. Chem. 87, 34.
[3]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 3, 67.

2. Untersuchung der β-Modification des Cadmiumsulfides.

Die von Hrn. Buchner dargestellten Proben dieser Modificationen zeigten ein verschiedenes mikroskopisch-krystallographisches Verhalten:

Eine hochrothe Modification zeigte Krystallformen, welche in Bezug auf Ausbildung und Oberflächeneigenschaften den bei der α-Modification beobachteten sehr ähnlich waren; nur erschienen die Krystalle kleiner und meist zu grösseren Haufen vereinigt. Auch hier war mit aller Wahrscheinlichkeit die hexagonale Form anzunehmen.

Eine andere hochrothe, von Hrn. Buchner aus Cadmiumoxyd dargestellte Probe dieser Modification (die dunkelste von allen Präparaten) erschien unter dem Mikroskop in Form stark undurchsichtiger, kugelförmiger Aggregate, welche man für tesserale Formen zu halten geneigt wäre; eine sichere Entscheidung hierüber liess sich jedoch nicht treffen, da wegen der Undurchsichtigkeit der Masse eine Reaction auf das polarisirte Licht nicht sicher nachgewiesen werden konnte.

Eine weitere hellorangerothe Probe desselben Ursprungs zeigte viele gut ausgebildete grössere Krystalle, welche aller Wahrscheinlichkeit nach dem monoklinen System angehören, jedenfalls aber einen von sämmtlichen anderen Proben der β-Modification des Cadmiumsulfides durchaus verschiedenen krystallographischen Habitus besassen.

Einige Handelsprodukte der β-Modification, mit mehr oder weniger tiefen Nuancen, verhielten sich den untersuchten reinen Proben ähnlich, waren jedoch alle unvollkommener ausgebildet.

Eine Probe von mittlerer Nuance erwies sich der α-Modification ähnlich, einzelne Formen waren jedoch nicht deutlich zu unterscheiden.[1])

---

[1]) Diesen Untersuchungen wurde angeschlossen:

3. Untersuchung der α-Modification des Cadmiumhydroxydes.

Eine frisch gefällte Probe der α-Modification des Cadmiumhydroxydes (aus Cadmiumsulfat), sowie eine von Hrn. Buchner dargestellte und längere Zeit gestandene Probe erwies sich unter dem Mikroskop als vollkommen amorph; in der flockenartigen Masse waren stellenweise kleine

Durch Bildung auf trocknem Wege erhält man bald gelbes, bald dunkelrothes, resp. rothbraunes Cadmiumsulfid; die auf diese Weise erhaltenen Produkte krystallisiren mehr oder weniger gut und weisen stets die Formen des hexagonalen Systems auf[1]), was auch von Prof. Haushofer bestätigt wurde.[2])

In der Natur kommt das Cadmiumsulfid in hexagonalen Formen vor, meist aber findet es sich im pulverigen oder sandigen Zustande. Der hexagonale Greenokit besitzt meist eine honiggelbe Farbe, kommt aber auch in pomeranzengelben bis ziegelrothen Modificationen vor.

III. Verhalten der Cadmiumsulfidmodificationen gegen mechanische Einwirkungen.

Bekanntlich lassen sich in vielen Fällen allotrope und isomere Körper durch Ritzung, Reibung, Stoss, sowie durch den Inductionsfunken in einander überführen. Die in dieser Richtung mit den beiden Cadmiumsulfidmodificationen angestellten Versuche ergaben, dass die α-Modification sowohl

---

prismatische Krystalle eingebettet, welche auf das polarisirte Licht reagirten — jedenfalls fremde Einschüsse.

4. Untersuchung der β-Modification des Cadmiumhydroxydes.

Eine von Hrn. Buchner dargestellte Probe dieser Modification zeigte unter dem Mikroskop ebenfalls eine flockenartige Ausbildung, jedoch besassen diese Flocken Aggregatpolarisation, was unzweifelhaft darauf hindeutet, dass wir es hier mit dem Uebergang der ursprünglich amorphen Masse in eine krystallinische zu thun haben, einzelne Krystallformen liessen sich nicht unterscheiden.

Eine frisch gefällte und bei 100° unter Luftabschluss getrocknete Probe der α-Modification des Cadmiumhydroxydes erwies sich unter dem Mikroskop identisch mit der β-Modification dieses Körpers, woraus zu schliessen ist, dass unter dem Einfluss der Wärme der Uebergang der α-Modification des Cadmiumhydroxydes in die β-Modification herbeigeführt werden kann; so erklärt sich die Beobachtung von Buchner, dass aus heissen Lösungen stets nur die β-Modification gefällt wird, und dürfte diese Erscheinung auch bei vielen anderen Niederschlägen zu beobachten sein.

[1]) Siehe hierüber Follenius: Z. anal. Chem. 13, 413.

[2]) Persönliche Mittheilung.

durch Reibung, als auch durch Druck allmählich in die β-Modification übergeführt werden kann; die β-Modification dagegen verhält sich gegen mechanische Einflüsse vollkommen indifferent.

1. Die Ueberführung der α-Modification in die β-Modification durch Reibung lässt sich sowohl mit bei 100° getrockneten als auch mit lufttrocknen und schwach angefeuchteten Proben auf verschiedensten Reibflächen (Achat, Glas, Porzellan, Papier, Asbest etc.) durchführen; die Umwandlung geht durch alle Nuancen bis zum ziegelrothen Ton vor sich, unmittelbar an den geriebenen Stellen ist die Farbe hochroth. Die auf diese Weise erhaltenen Proben erwiesen sich unter dem Mikroskop identisch mit den von Hrn. Buchner dargestellten reinen Proben der β-Modification.[1])

Bei stark angefeuchteten, resp. mit Wasser zu einem Teig angeriebenen Proben der α-Modification gelingt die Ueberführung selbst durch noch so energisches und lang andauerndes Reiben nicht oder nur in sehr geringem Maasse. Mittelst mechanischer Reibvorrichtungen mit der hohen Achsengeschwindigkeit von 1000--1300 Umdrehungen pro Minute wurden solche Proben 24—36 Stunden ohne nennenswerthen Erfolg behandelt.

Es ist anzunehmen, dass die Wirkung der Reibung auf die hellen Modificationen des Cadmiumsulfides den Fabrikanten nicht unbekannt geblieben ist; auch Buchner[2]) beobachtete sie beim Reiben einer vorher erhitzten Probe, glaubte jedoch die Erscheinung auf das Vorhandensein von Cadmiumoxyd zurückführen zu müssen.

2. Die Ueberführung der α-Modification in die β-Modification durch Druck lässt sich leicht bewerkstelligen, wenn man eine lufttrockne Probe in einen Stahlmörser mit genau angepasstem Stempel bringt und auf diesen

[1]) Die Beschaffenheit der Unterlage übt auf die Geschwindigkeit der Ueberführung einen unverkennbaren Einfluss (am leichtesten operirt man durch Reibung mit einem Knochenspatel auf rauhem Porzellan); ob und in welcher Weise sich hierbei elektrische Kräfte betheiligen, mag dahingestellt bleiben.

[2]) A. a. S. S. 1108.

letzteren mehrere wuchtige Hammerschläge ausübt. Die so erhaltene, sehr compacte und glänzende Masse, zeigt eine vollkommene Umwandlung; im Innern ist ihre Farbe ziegelroth, an einzelnen Stellen der Oberfläche (welche den Druckkräften am meisten ausgesetzt) ist die Nuance etwas dunkler.

Die mikroskopische Untersuchung der gepressten Probe zeigte die bei der β-Modification beobachteten Erscheinungen, ausserdem aber noch das Vorhandensein von kugeligen Aggregationen in grösserer Anzahl.

Diese Kugeln besassen ein helles Interferenzkreuz auf dunklem Grunde, und wäre demnach ihre Bildung durch ein radiales Zusammenwachsen von geradeauslöschenden Krystallindividuen zu erklären. Einige Kugeln zeigten ausserdem auch in der Mitte ein dunkles Interferenzkreuz auf hellem Grunde, welche Erscheinung aller Wahrscheinlichkeit nach durch einen im Centrum der Verwachsung befindlichen, gut ausgebildeten Krystall hervorgebracht wurde.

Krystallaggregate wurden allerdings auch bei den nichtgepressten Proben der β-Modification beobachtet[2]), allein sie zeigten ein durchaus unregelmässiges Verwachsen, so dass die erwähnten Interferenzerscheinungen nicht beobachtet werden konnten.

Es wäre demnach anzunehmen, dass das beobachtete regelmässige Verwachsen durch die Wirkung des Druckes allein hervorgerufen war.

Eine Rückbildung der durch Reibung oder Druck erzeugten β-Modification beim Stehen war in keinem Fall zu beobachten.

Ergänzend sei bemerkt, dass das von W. Spring[1]) durch Zusammenpressen der Componenten erhaltene Cadmiumsulfid nach der Beschreibung ein Gemisch der beiden Modificationen dieses Körpers zu sein scheint.

IV. Wirkung des Inductionsfunkenstromes auf die Cadmiumsulfidmodificationen.

Zu diesen Versuchen diente eine kleine Ruhmkorff'sche Spirale, welche, bei 3,5 Ampère im primären Stromkreise, zwischen abgerundeten Spitzen die Funkenentladung bei einer Schlagweite von 15 Mm. eben noch veranlasste.

---

[1]) Ber. 16, 1001. [2]) Vergl. S. 417.

Bei trocknen Proben beider Modificationen, welche zwischen Spitzen der Wirkung des Inductionsfunkens ausgesetzt wurden, war lediglich eine Reduction zu metallischem Cadmium zu beobachten; anders verhielt sich die Sache, als eine angefeuchtete Probe der α-Modification der Funkenwirkung ausgesetzt wurde; neben der Reduction des Cadmiumsulfides fand hierbei auch die Bildung der β-Modification statt.

Ein Teig der mit Wasser angeriebenen α-Modification wurde auf Fliesspapier gestrichen und kam auf ein mit dem negativen[1]) Pol des Inductionsapparates verbundenes Platinblech zu liegen; auf diese Schicht liess ich den Funken von einer mit dem positiven Pol verbundenen Platinspitze bei einer Schlagweite von 1,5—2,5 Mm. überspringen. — Die Umwandlung trat in allen Fällen nur in unmittelbarer Nähe der Funkenbahn ein, es entstanden auf diese Weise pomeranzengelbe bis ziegelrothe Nuancen.

Kehrte man nun die Pole des Inductionsapparates um, so war auch bei noch so lang andauernder Funkenwirkung, ausser einer mechanischen Zerstäubung der Theilchen, keinerlei Veränderung wahrzunehmen.

Die beim ersten Versuch beobachtete Umwandlung der α-Modification konnte also nicht auf die mechanische Wirkung des Funkens zurückgeführt werden, ebenso wenig auf eine etwaige Wirkung der durch die Entladung entstehenden Wärme, Ozonbildung etc., sondern es musste angenommen werden, dass sie mit den elektrolytischen Erscheinungen an der negativen Elektrode in irgend welchem Zusammenhange stand.

Nachstehende Versuche bestätigen die Richtigkeit dieser Annahme.

V. Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs auf die Cadmiumsulfidmodificationen.

Diese Versuche wurden in der Weise angestellt, dass zwei oder drei durch starkes Fliess-, resp. Pergamentpapier von einander getrennte Schichten der mit Wasser zu einem dicken

[1]) Wegen der eingeschalteten Funkenstrecke konnte kein Polwechsel, resp. kein Wechselstrom eintreten.

Teige angeriebenen Cadmiumsulfidmodificationen zwischen Platinelektroden zusammengepresst und so der Wirkung continuirlicher Ströme ausgesetzt wurden.

Die Intensität der verwendeten Ströme betrug 0,10—0,15 Ampère; die Spannung an den Elektroden 35,4—122,6 Volt, der Gesammtwiderstand des Elektrolyten somit 233—1220 Ohm. Die Oberfläche der Elektroden, resp. der dazwischen liegenden Cadmiumsulfidschichten betrug 14—15 Quadratcentimeter.

In allen Fällen war eine partielle Reduction des Cadmiumsulfides unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff zu constatiren; hierbei wird die β-Modification leichter reducirt, als die α-Modification.

Während nun bei der β-Modification ausser dieser Reduction keine Veränderungen eintraten, erfolgte bei der α-Modification die mehrfach erwähnte Umwandlung und zwar ausschliesslich an den Stellen, welche im Bereiche des nascirenden Wasserstoffs, resp. in der Nähe der reducirten Partien des Cadmiumsulfides lagen.

Die auf diese Weise gebildete β-Modification war von ziegelrother Farbe und erwies sich unter dem Mikroskop identisch mit den vorher untersuchten reinen Präparaten dieses Körpers.

Die Reduction des Cadmiumsulfides erfolgte ausser in unmittelbarer Nähe der negativen Elektrode auch noch auf der Oberfläche der Zwischenlagen, (also an den Uebergangsstellen, welche gleichsam Elektroden bilden); am positiven Pol blieb die Erscheinung aus. Nur in einem Falle, als ich das Präparat mit einer bei gewöhnlicher Temperatur halbconcentrirten Lösung von Natriumsulfat anfeuchtete (um den hohen Widerstand des halbtrocknen Elektrolyten zu vermindern) trat auch am positiven Pol die Bildung der β-Modification ein, offenbar in Folge einer grösseren Menge frei werdender Säure.[1])

Dass die beim Durchgange des Stromes durch die schlecht leitende Masse auftretende Wärme sich in keiner Weise bei den Umwandlungserscheinungen betheiligen konnte, beweist der Umstand, dass an den vom Strom nicht durchflossenen Stellen

[1]) Vergl. Buchner, a. a. O. S. 1089.

der Masse, selbst bei noch so langem Experimentiren keinerlei Veränderung eintrat.

Um zu ermitteln, ob auch nascirender Wasserstoff und andere Reductionsmittel die Rolle des elektrolytischen Wasserstoffs übernehmen können, wurden folgende Versuche angestellt.

VI. Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs und einiger Reductionsmittel auf die Cadmiumsulfidmodificationen.

1. Einwirkung von Natriumamalgam. Bringt man auf eine feuchte Schicht der β-Modification Körner von Natriumamalgam, so tritt an den Berührungstellen eine energische Reduction ein; sonstige Erscheinungen sind nicht zu beochten.

Macht man denselben Versuch mit der α-Modification, so tritt neben der bedeutend langsamer als im vorhergehenden Fall vor sich gehenden Reduction nach einiger Zeit die Bildung der β-Modification ein (ziegelrothe Nuance), und zwar wiederum nur in unmittelbarer Umgebung der reducirten Partien.

2. Einwirkung von Zink und Schwefelsäure. Bringt man frisch gekörntes Zink auf eine mit verdünnter (1:20) Schwefelsäure angefeuchtete Schicht der β-Modification, so tritt lediglich eine langsam vor sich gehende Reduction ein. Wiederholt man den Versuch mit der α-Modification, so findet nach einiger Zeit in der Nähe der Reductionszone die Bildung der β-Modification (von hochrother Farbe) statt.

3. Wasserstoffhyperoxyd wirkt auf beide Cadmiumsulfidmodificationen unter allen Umständen oxydirend ein.

Im Anschlusse daran sei erwähnt, das Hydroxylamin, im trocknen Zustande auf eine feuchte Schicht der α-Modification gebracht, die Bildung der β-Modification veranlasst; Formaldehyd in verdünnten oder concentrirten Lösungen wirkt dagegen in keiner Weise ein.

Stellt man die unter 1 und 2 angeführten Versuche mit in Wasser suspendirten Niederschlägen an, so lassen sich die Umwandlungserscheinungen mit blossem Auge nicht gut beobachten, da die Niederschläge, infolge der Anwesenheit von reducirtem Cadmium, sich dunkel färben; eine Betrachtung solcher Niederschläge unter dem Mikroskop lässt jedoch die beschriebenen Erscheinungen auch in diesem Fall erkennen.

Die aus dem Vorhergehenden sich ergebende Thatsache, das nascirender Wasserstoff die Ueberführung der α-Modification des Cadmiumsulfides in die β-Modification dieses Körpers bethätigen kann, ist bemerkenswerth und dürfte ihre Erklärung nur in den Gesetzen der chemischen Mechanik finden. Am Wahrscheinlichsten haben wir es hier mit einer vorübergehenden Lockerung des Molekularzusammenhanges einer hochmolekularen Verbindung zu thun; diese Lockerung kann als Endresultat die Umlagerung der Moleküle einerseits, die Abspaltung einzelner Moleküle sowie den gänzlichen Zerfall in Einzelmoleküle andererseits hervorbringen.

Die von mir beobachtete Erscheinung steht übrigens nicht vereinzelt da; ich glaube vielmehr mit Recht annehmen zu dürfen, dass die Ursache der Entstehung der von Clarke und Kebler[1]) beschriebenen β-Modification des Cadmiumjodides ebenfalls auf die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs zurückzuführen ist.

Weitere Versuche in dieser Richtung sollen angestellt werden.

Zum Schluss seien die Hauptresultate dieser Untersuchung in folgenden Sätzen zusammengefasst:

1. Die Bestimmung des specifischen Gewichts der von Buchner beschriebenen Modificationen des Cadmiumsulfides spricht für den isomeren Charakter derselben.

2. Die krystallographische Untersuchung führt zu demselben Resultat und macht es ausserdem wahrscheinlich, dass mehr als zwei Modificationen des Cadmiumsulfides existiren können.

Ob wir es nun in diesen Modificationen mit polymeren Körpern, wie das Buchner annahm, oder mit metameren Verbindungen zu thun haben, mag dahin gestellt bleiben; eine sichere Entscheidung hierüber könnte nur eine, mit den heutigen Mitteln jedoch nicht ausführbare, directe Molekulargewichtsbestimmung liefern.

3. Die gegenseitige Umwandlung der Cadmiumsulfidmodificationen lässt sich nicht nur durch die Wirkung der Wärme

und verschiedener chemischer Agentien, sondern auch durch rein mechanische Einflüsse, wie Reibung, Druck etc., sowie durch Vermittlung von nascirenden Wasserstoff, dessen Function wahrscheinlich in einer vorübergehenden Lockerung der Molekularcomplexe besteht, bewerkstelligen.

München, Elektrochemisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule, April 1889.

Zur Kenntniss der Spaltungsprodukte des Caseïns;

von

E. Drechsel.[1])

(Vorläufige Mittheilung.)

Vor einigen Jahren schon habe ich in einer Monographie über Eiweisskörper[2]) darauf hingewiesen, dass die gewöhnliche Annahme, nach welcher starke Säuren und Basen in derselben Weise spaltend auf Eiweiss einwirken sollen, durch die bekannten Thatsachen nicht gestützt wird. Ich bemerkte damals: „Beide Processe haben zwar das gemeinsam, dass Ammoniak und Amidosäuren entstehen, aber sie differiren sehr wesentlich in dem Umstande, dass bei der Einwirkung des Baryts Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure gebildet werden, bei der Einwirkung der Säuren aber nicht.“ Die genaueste und vollständigste Untersuchung über die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf den Eiweissstoff der Milch, das Caseïn, verdanken wir Hlasiwetz und Habermann, welche beiden Forscher fanden, dass die fragliche Zersetzung glatt und unter Bildung krystallisirbarer Substanzen verläuft, wenn man noch Zinnchlorür zusetzt; dann entstehen Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Ammoniak, nach deren möglichst vollständiger Abscheidung noch eine geringe Menge einer dicklichen Mutterlauge übrig bleibt, aus welcher keine anderen

[1]) Aus den Ber. der Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. (23. April 1889.)

[2]) Ladenburg's Handwörterb. der Chemie 3, 548.

krystallisirbaren Substanzen mehr erhalten werden konnten. Später ist namentlich von Horbaczewski nachgewiesen worden, dass auch aus anderen Eiweissstoffen mittelst derselben Methode die nämlichen Zersetzungsprodukte, manchmal auch noch Schwefelwasserstoff, erhalten werden. Einige Jahre später fand dann Schützenberger, dass bei der Einwirkung von Barythydrat in höherer Temperatur auf Eiweisskörper der verschiedensten Art ebenfalls die genannten Zersetzungsprodukte entstehen, ausserdem aber noch andere, theils auch Amidosäuren, theils Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Dieser Unterschied in den Resultaten der Zersetzung gewinnt noch an Gewicht, wenn man bedenkt, dass die Summe der durch Salzsäure erhaltenen Produkte bei weitem nicht 100% des angewandten Eiweisses erreicht, trotzdem, dass die Zersetzung unter Aufnahme von Wasser erfolgt; Horbaczewski erhielt aus Horn 16%—18% salzsaure Glutaminsäure, 3%—5% Tyrosin, 15% Leucin, sehr wenig Asparaginsäure, und selbst wenn wir annehmen, dass er nur die Hälfte der entstandenen Produkte hätte abscheiden und krystallisirt erhalten können, so fehlten immer noch ca. 30% am Gewichte des angewandten Eiweisses, welche durch Ammoniak nicht annähernd gedeckt werden können, da alle die genannten Substanzen schon Stickstoff enthalten und im Eiweiss selbst nur ca. 16%—17% Stickstoff vorhanden sind. Da nun ferner besonders angestellte Versuche mir mit Sicherheit ergaben, dass Kohlensäure bei der Einwirkung chlorfreier Salzsäure auf Eiweiss nicht entsteht, so liessen diese Ueberlegungen nur den Schluss zu, dass bei der Spaltung der Eiweisskörper durch concentrirte Salzsäure noch andere, bisher noch nicht aufgefundene Produkte entstehen, welche sich in den Mutterlaugen der genannten Amidokörper finden, und wenigstens zum Theil beim Erhitzen mit Barythydrat Kohlensäure liefern müssen.

Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung durch das Experiment zu beweisen, wiederholte ich die Versuche von Hlasiwetz und Habermann, wobei ich mir nur insofern eine kleine Aenderung erlaubte, als ich zur Vermeidung des sonst eintretenden Stossens der kochenden Flüssigkeit von Zeit zu Zeit ein kleines Stückchen compacten metallischen Zinns zusetzte, welches eine gelinde Wasserstoffentwicklung ver-

anlasste und so das lästige Stossen völlig verhinderte. Aus der nach dreitägigem Kochen erhaltenen hellbraunen Lösung entfernte ich dann nach den Angaben der genannten Forscher die Amidosäuren, und als ich nun die wieder verdünnte dicke saure Mutterlauge mit Phosphorwolframsäure versetzte, erhielt ich einen ausserordentlich starken Niederschlag, welcher auf die Gegenwart einer Base hindeutete. Derselbe wurde mit 5% Schwefelsäure auf dem Saugfilter chlorfrei gewaschen, dann durch kochendes Barytwasser zersetzt, aus dem Filtrate der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure möglichst genau ausgefällt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei hinterblieb zuletzt ein dicker Syrup, welcher beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte.

Zur weiteren Verarbeitung wurde derselbe unter Zusatz einer geringen Menge Wasser auf dem Wasserbade wieder verflüssigt und dann in absolutem Alkohol gelöst; Zusatz von Aether zu dieser Lösung erzeugte einen reichlichen öligen Niederschlag, welcher beim Stehen unter der Flüssigkeit allmählich theilweise krystallisirte. Die Krystalle wurden abgepresst, mit absolutem Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, mehrmals gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind das Chlorid einer starken Base; behandelt man ihre wässrige Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd, so erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche beim Eindunsten einen krystallinischen Rückstand hinterlässt; kocht man die noch silberhaltige Lösung, so entwickelt sich ein schwacher, an Sperma erinnernder Geruch. Das in schönen, rothgelben, langen Prismen krystallisirende Chloroplatinat wurde über Schwefelsäure getrocknet analysirt[1]):

1. 0,3165 Grm. verloren bei 102°: 0,0238 Grm. = 7,52 % H_2O; der trockne Rückstand gab bei der Verbrennung 0,1484 Grm. CO_2 und 0,0777 Grm. H_2O; das im Schiffchen gebliebene Platin wog 0,0917 Grm., doch war durch starkes Aufblähen der Substanz ein Theil verloren gegangen.

2. 0,3398 Grm. verloren bei ca. 110°: 0,0281 Grm. = 8,27 % H_2O; 0,3032 Grm. des trocknen Rückstandes gaben 12,4 Ccm. N bei 14° und 753 Mm. Hg.

[1]) Die folgenden Verbrennungen verdanke ich Hrn. Dr. Siegfried, dem ich auch an dieser Stelle dafür meinen besten Dank ausspreche.

3. 0,3186 Grm. des Chlorides der Base verloren bei 110°: 0,0027 Grm. an Gewicht und lieferten 0,4003 Grm. AgCl + 0,0015 Grm. Ag.

Bezüglich des Chlorplatinates ist zu bemerken, dass dasselbe bei 110° bereits anfängt sich braun zu färben; deshalb wurde das Trocknen nicht fortgesetzt, und die Analyse auf wasserhaltige Substanz berechnet, wodurch man erhält: 12,79% C; 3,56% H (28,97% Pt); für das Chlorid: 31,51% Cl. Aus diesen Zahlen kann man die Formel $C_7H_{14}N_2O_2PtCl_6 + 4H_2O$ ableiten, welche verlangt: 13,11% C; 3,44% H; 4,37% N; 30,80% Pt; das Krystallwasser würde 11,24% ausmachen. Das Chlorid $C_7H_{14}N_2O_2Cl_2$ würde 31,00% Cl enthalten.

Aus den syrupösen Mutterlaugen des erwähnten Chlorides wurde durch alkoholisches Platinchlorid ein zweites Chloroplatinat erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren etwas heller als das erste gefärbt und auch hygroskopischer war. Es wurde, da es sich bei längerem Erhitzen zu zersetzen schien, nur über Schwefelsäure getrocknet und in diesem Zustande analysirt:

1. 0,2473 Grm. gaben bei der Verbrennung: 0,1473 Grm. CO_2, 0,0811 Grm. H_2O und 0,0769 Grm. Pt (Verlust).

2. 0,2060 Grm. gaben bei der Verbrennung: 0,1219 Grm. CO_2, 0,0697 Grm. H_2O und 0,0672 Grm. Pt (Spur verloren).

3. 0,3625 Grm. gaben 6,4 Ccm. N bei 12,5° und 755 Mm. Hg.

4. 0,2430 Grm., im bedeckten Platintiegel sehr vorsichtig zersetzt (wobei starkes Aufblähen stattfand) und geglüht, hinterliessen 0,0798 Grm. Pt.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $C_8H_{16}N_2O_2Cl_2 . PtCl_4 + H_2O$ ableiten:

			Gefunden:			
		Ber.:	1.	2.	3.	4.
C_8	96	16,02	16,24	16,13	—	—
H_{18}	18	3,00	3,64	3,76	—	—
N_2	28	4,67	—	—	5,32	—
O_3	48	8,01	—	—	—	—
Pt	197,2	33,06	(31,1)	32,62	—	32,84
Cl_6	212,2	35,24	—	—	—	—
	599,4	100,00				

Die Basis dieses Salzes ist demnach mit der des ersten Chloroplatinates nicht identisch, sondern anscheinend homolog; selbstverständlich werden weitere Analysen mit neuem Material die Richtigkeit der aufgestellten Formeln zu beweisen haben. Ausserdem ist noch wenigstens eine andere Basis vorhanden,

von welcher jedoch bisher krystallinische Verbindungen nicht erhalten werden konnten.

Ueber das weitere Verhalten dieser Basen kann ich vorläufig noch nicht viel berichten; nur eine Beobachtung sei mitgetheilt, weil sie ein besonderes Interesse beansprucht. Man kann nämlich das rohe Gemenge der Chloride mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzen, ohne dass es anscheinend Zersetzung erlitte; im Rohr zeigt sich kein Druck nach dem Erkalten. Erhitzt man es aber, oder auch das beschriebene krystallisirte Chlorid, mit concentrirtem Barytwasser auf 120° bis 130°, so erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Krystallen von kohlensaurem Baryt. Dieses Verhalten giebt also den gewünschten Schlüssel für das Verständniss der Schützenberger'schen Versuche und ihres abweichenden Ergebnisses von dem der Versuche von Hlasiwetz und Habermann; diese Basen sind die oder eine Quelle der Kohlensäure, welche Schützenberger fand.

Die vorstehend beschriebenen Versuche eröffnen ein neues Feld für die Chemie der Eiweisskörper, dessen Bebauung reichlichen Lohn für die aufgewandte Arbeit erwarten lässt. Geben alle Eiweisskörper bei ihrer Zersetzung mit concentrirter Salzsäure solche Basen? und stets dieselbe oder verschiedene? Verhalten sich thierische und pflanzliche Eiweissarten gleich oder nicht? In welchen Beziehungen stehen diese Basen zu den Ptomaïnen? Diese und ähnliche Fragen erheben sich in Menge, und Versuche zu ihrer Beantwortung habe ich bereits unternommen; die erste ist allem Anschein nach namentlich bezüglich der Gelatine in bejahendem Sinne zu beantworten. Weiter wird aber noch zu untersuchen sein, ob nicht ausser diesen Basen noch andere bisher unbekannte Zersetzungsprodukte in der Mutterlauge von der Phosphorwolframsäurefällung stecken, und auch diesem Punkte werde ich meine Aufmerksamkeit widmen. Ueberhaupt werde ich diese Versuche fortsetzen und vervollständigen; Zweck dieser vorläufigen Mittheilung war nur, mir die Priorität und die ungestörte Weiterbearbeitung des erschlossenen Gebietes zu sichern.

Leipzig, Ostern 1889.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

45. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Aethylpropylketon;

von

Eugen Sokoloff.

Die von Herrn Prof. Alex. Saytzeff[1]), in Gemeinschaft mit seinen Schülern, entdeckte synthetische Reaction für die Darstellung der gesättigten tertiären Alkohole aus Ketonen, die in ihrer Zusammensetzung kein Radical-Methyl enthalten, wurde bis jetzt nur auf solche Ketone angewandt, bei denen mit dem Carbonyl (CO) zwei gleiche Alkyle verbunden sind; es wurden in dieser Richtung das Diäthyl- und Dipropylketon untersucht.

In der Absicht, die Anwendbarkeit dieser Reaction auch auf andere Ketone mit gemischten Kohlenwasserstoffradicalen zu studiren, unternahm ich die Untersuchung der Reaction von Jodmethyl und Zink auf das Aethylpropylketon, welches durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorbutyryl erhalten wird.

Ein Gemisch von 85 Grm. Keton (Siedepunkt 121°—123°) und 300 Grm. CH_3J ($2^1/_2$ Mol. auf ein Mol. Keton) wurde in eine Retorte, die vorläufig bis zur Hälfte mit frischgeglühtem, feinkörnigem Zink angefüllt war, gebracht. Die Retorte wurde mit dem Gemische 11 Tage lang im Wasser von Zimmertemperatur aufbewahrt und alsdann 3 Tage im Wasserbade erwärmt.

Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde verdünnte Schwefelsäure zugefügt, und das Produkt der Reaction auf dem Sandbade der Destillation unterworfen. Aus 85 Grm. Keton wurden 90 Grm. Oel erhalten, welches über geschmolzener Pottasche getrocknet und fractionirt wurde.

Gleich bei der ersten Destillation wurden zwei grosse Fractionen erhalten: eine von 90°—110°, die andere von 135°—140°.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 193—207; **34**, 463—467.

Von der ersten Fraction wurden ca. 45 Grm., von der zweiten ca. 35 Grm. gewonnen; die zwischen diesen beiden Fractionen liegenden waren sehr unbedeutend.

Zunächst wurde die Fraction mit dem Siedepunkt 135°—140°, welche Methyläthylpropylcarbinol (das nach Pawlow[1]) den Siedepunkt 135°—138° besitzt) enthalten musste, untersucht. Durch wiederholtes Fractioniren mit dem Dephlegmator wurde aus dem Theile vom Siedepunkt 135°—140° eine bei 138° siedende Fraction erhalten. (Das Thermometer bis 30° in den Dampf eingesenkt, Temperatur am Destillirgefässe 35°, Atmosphärendruck 745 Mm. bei 0°.) Die Analyse dieser Fraction gab Resultate, welche vollständig mit der Formel des erwarteten Alkohols übereinstimmten:

0,1575 Grm. der Subst. gaben 0,4180 Grm. CO_2 u. 0,1975 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{16}O$:
C	72,38	72,41 %
H	13,93	13,81 „

Die Dampfdichtebestimmung, nach der Methode von Hofmann in Wasserdämpfen ausgeführt, ergab folgende Resultate:

Substanz	0,0910 Grm.
Volum des Dampfes bei 100°	100 Ccm.
Höhe der Quecksilbersäule bei 20°	420 Mm.
„ „ „ „ 100°	140 „
Barometer, auf 0° reducirt	734,09 „
Spannkraft des Quecksilberdampfes bei 100°	0,746 „

Daraus berechnet sich:

	Versuch:	Theorie:
Dampfdichte auf Luft bezogen	4,1	4,02 %
„ „ Wasserstoff bezogen	118,4	116,00 „

Das Methyläthylpropylcarbinol ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, campherartigem Geruch. Es siedet bei 140,3° (corr.), ist in Wasser unlöslich und specifisch leichter als dasselbe. Das spec. Gewicht, vermittels des Sprengel'schen Pyknometers bestimmt, lieferte nachstehende Zahlen:

---

[1]) Ann. Chem. 188, 123.

Gewicht des Wassers bei	0°	. . . . .	3,0545	Grm.
„ „ „ „	20°	. . . . .	3,0500	„
„ „ Alkohols „	20°	. . . . .	2,5150	„
„ „ „ „	30°	. . . . .	2,4900	„
„ „ „ „	35°	. . . . .	2,4760	„
Spec. Gew. des Alkohols bei	20°,	auf Wasser bei 0° . .	0,82338	„
„ „ „ „ „	20°	„ „ „ 20° . .	0,82459	„
„ „ „ „ „	20°	„ „ „ 4° . .	0,82336	„
„ „ „ „ „	30°	„ „ „ 0° . .	0,81519	„
„ „ „ „ „	35°	„ „ „ 0° . .	0,81061	„

Der Essigäther des Methyläthylpropylcarbinols wurde durch 10stündiges Erhitzen des letzteren mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre bis auf 140° hergestellt. — Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt in Wasser gegossen, das Oel abgehoben, mit schwacher Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Destilliren wurde eine Fraction gewonnen, die bei 158°—159° siedete und bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

0,1590 Grm. der Subst. gaben 0,3965 Grm. CO_2 u. 0,1645 Grm. H_2O.

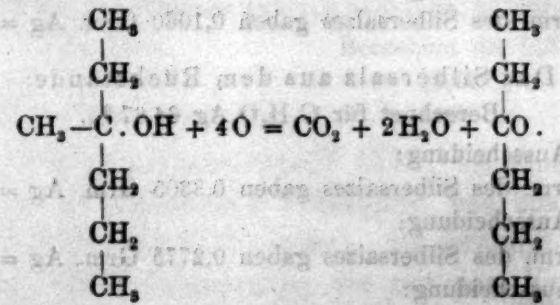
	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{18}O_2$:
C	68,01	68,35 %
H	11,49	11,39 „

Oxydation des Alkohols. Auf 7 Grm. des Alkohols wurde ein Gemisch von 35 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 50 Grm. H_2SO_4 und 200 Grm. H_2O — nach der Berechnung auf 1 Mol. des Alkohols ca. 6 At. Sauerstoff — genommen. Nach dem Hinzugiessen des Alkohols wurde das Gemisch 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, und dann auf dem Wasserbade, bis es sich grün färbte, erwärmt. Das obere Ende des Kühlers war mit einem, Barytwasser enthaltenden Kölbchen verbunden; es wurde die Bildung eines Niederschlages von kohlensaurem Baryt beobachtet.

Nach dem Erwärmen wurde in den Kolben Wasser hinzugefügt, und die Produkte der Oxydation so lange auf dem Sandbade unter Ersatz des Wassers abdestillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte.

In der ersten Portion des Destillats wurde eine kleine Menge Oel erhalten, welches abgehoben und über $CaCl_2$ getrocknet wurde. Beim Fractioniren dieses Oels wurde keine

bestimmte Temperatur beobachtet; das Sieden begann bei 110° und zum Ende stieg die Temperatur bis 150°. Nach dem Umstande zu urtheilen, dass bei der Oxydation unter anderem die Entwicklung von Kohlensäure beobachtet worden war, und keine Buttersäure, wie aus dem Nachstehenden zu ersehen ist, entstanden war, konnte man den Schluss ziehen, dass im Oele unter anderem eine gewisse Quantität Aethylpropylketon vorhanden sei, dessen Bildung aus dem Alkohol nach folgender Gleichung erfolgen konnte:



Unter den anderen Bestandtheilen des Oels konnte ferner unangegriffener Alkohol, sowie durch die Dehydratation des Alkohols entstandener Kohlenwasserstoff C_7H_{14} vorhanden sein. Mit saurem schwefligsaurem Natrium gab das Oel keinen Niederschlag.

Die wässerigen sauren Destillate wurden vereinigt, mit Soda neutralisirt und durch Eindampfen concentrirt. Danach wurden die Natronsalze mit H_2SO_4 zersetzt, und die ausgeschiedenen Säuren abdestillirt. Das Destillat wurde in 2 Theile getheilt: der eine genau mit Soda neutralisirt zum anderen Theile hinzugesetzt und bis zur Trockne abdestillirt. Das Destillat wurde wiederum mit Soda neutralisirt, die Lösung eingeengt, und die mit H_2SO_4 freigemachten Säuren auf's Neue abdestillirt. Der Rückstand wurde ebenfalls mit H_2SO_4 zersetzt, und die Säuren abdestillirt. Die Säuren sowohl des Destillats, als auch die des Rückstandes wurden mit Ag_2CO_3 gesättigt. Nach dem Auskrystallisiren wurden die Silbersalze von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Die Mutterlaugen wurden eingeengt, wodurch eine neue Ausscheidung der Silbersalze hervorgerufen wurde. Diese letzteren wurden wie die ersten Salze behandelt. Auf solche Weise wurden für die Salze des Destillats drei

Krystallisationen, für die des Rückstandes vier Krystallisationen erhalten. Die Bestimmung der Silbermengen gab folgende Resultate:

Das Silbersalz aus dem Destillat:

Berechnet für $C_5H_9AgO_2$ 59,67 %.

1. Ausscheidung:

0,4285 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2555 Grm. Ag = 59,63 %.

2. Ausscheidung:

0,2625 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1630 Grm. Ag = 62,09 %.

3. Ausscheidung:

0,1670 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1060 Grm. Ag = 63,47 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande:

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ 64,67 %.

1. Ausscheidung:

0,5190 Grm. des Silbersalzes gaben 0,3305 Grm. Ag = 63,68 %.

2. Ausscheidung:

0,4350 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2775 Grm. Ag = 63,79 %.

2. Ausscheidung:

0,4745 Grm. des Silbersalzes gaben 0,3025 Grm. Ag = 63,75 %.

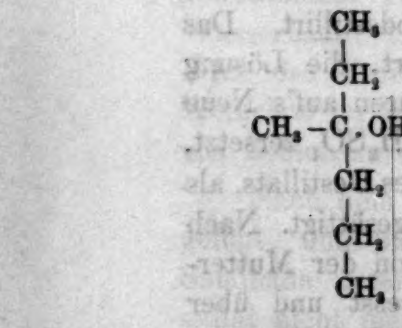
3. Ausscheidung:

0,3690 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2355 Grm. Ag = 64,82 %.

4. Ausscheidung:

0,1775 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1145 Grm. Ag = 64,51 %.

Folglich bilden sich bei der Oxydation des Methyläthylpropylcarbinols hauptsächlich Propion- und Essigsäure, eine kleine Menge von Kohlensäure und möglicherweisse Aethylpropylketon. Die Reaction der Oxydation des Alkohols kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden;



$$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_2-CH_3 + 6O = 2CH_3COOH + C_2H_5COOH + H_2O.$$

Somit geht im gegenwärtigen Falle die Reaction nur in einer Richtung vor sich: das Radical CH_3 oxydirt sich zusammen mit dem Kohlenstoff, der mit dem Hydroxyl verbunden ist, während die übrigen Radicale sich selbständig oxydiren.

Der Kohlenwasserstoff C_7H_{14}. Dieser Kohlenwasserstoff wurde gewonnen aus der Fraction vom Siedep. 90°—110°, welche, wie schon oben erwähnt, bei der ersten Destillation des öligen Produktes der Reaction von CH_3J und Zn auf Aethylpropylketon erhalten wurde. Durch Erwärmen mit metallischem Natrium gereinigt, destillirte er bei 97° (das Thermometer bis 45° in den Dämpfen eingesenkt, Temperatur am Destillirgefässe 45°, Atmosphärendruck bei 0° 761,6 Mm.). Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1115 Grm. der Substanz gaben 0,3495 Grm. CO_2 u. 0,1450 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für C_7H_{14}:
C	85,48	85,71 %
H	14,45	14,29 „ .

Der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruche. Siedet bei 97,4° (corr.). Er vereinigt sich mit Brom. Zur quantitativen Bestimmung des mit dem Kohlenwasserstoff in Verbindung tretenden Broms wurde folgender Versuch ausgeführt.

Zu der ätherischen Lösung von 2,3790 Grm. des Kohlenwasserstoffs wurden unter Abkühlen ca. 4,5 Grm. Brom zugefügt. Der Aether und das überschüssige Brom wurden über H_2SO_4 und CaO im Vacuum entfernt. Es waren 3,8865 Grm. Br addirt; nach der Theorie mussten sich 3,8065 Grm. verbinden.

Das Bromür stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von öliger Consistenz dar. Es besitzt einen ziemlich angenehmen, etwas süsslichen Geruch. Die Bestimmung des Broms in demselben gab folgende Resultate:

0,4030 Grm. des Bromürs gaben 0,5849 Grm. AgBr, was 61,76 % Brom entspricht; nach der Theorie sind in $C_7H_{14}Br_2$ 62,02 % Brom enthalten.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Bromürs wurde mit dem Pyknometer von Regnault ausgeführt.

Gewicht des Wassers bei	0°	. . . . .	1,0025 Grm.
„ „ „ „	20°	. . . . .	0,9985 „
„ „ Bromürs „	0°	. . . . .	1,5730 „
„ „ „ „	20°	. . . . .	1,5495 „
Spec. Gew. des Bromürs bei	0°, auf Wasser bei	0° . .	1,5691 „
„ „ „ „ „	20° „ „ „	0° . .	1,5456 „
„ „ „ „ „	20° „ „ „	20° . .	1,5518 „
„ „ „ „ „	20° „ „ „	4° . .	1,5484 „

Die Bestimmung des Jods, welches der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} aus einer alkoholischen Auflösung bei Gegenwart von $HgBr_2$ addirt, nach der von Prof. Al. Saytzeff modificirten Methode von Hübl ausgeführt, ergab folgende Resultate:

1. 0,3360 Grm. des Kohlenwasserstoffs, mit 50 Ccm. der besagten Jodlösung (von dem Titre 0,01836 Grm. J) behandelt, verlangten beim umgekehrten Titriren 13,5 Ccm. unterschwefligsaures Natrium (Titre 0,012 Grm. J); folglich waren 0,7560 Grm. J addirt worden.

2. 0,2870 Grm. des Kohlenwasserstoffs, mit 50 Ccm. der Jodlösung (Titre 0,0201 Grm. J) behandelt, verlangten beim umgekehrten Titriren 26,3 Ccm. unterschwefligsaures Natrium (Titre 0,012 Grm. J); folglich addirten sich 0,6894 Grm. J.

3. 0,3255 Grm. des Kohlenwasserstoffs, mit 40 Ccm. der Jodlösung Titre 0,01995 Grm. J) behandelt, verlangten beim umgekehrten Titriren 2,3 Ccm. unterschwefligsaures Natrium (Titre 0,012 Grm. J); folglich addirten sich 0,7704 Grm. J.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_7H_{14}J_2$:
J	225,00	240,2	236,7	259,1 %

Die etwas geringere Menge des in Verbindung getretenen Jods wurde wahrscheinlich durch die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung $C_7H_{14}J_2$ während des Titrirens mit unterschwefligsaurem Natrium bedingt.

Die Bestimmung des spec. Gew. des Kohlenwasserstoffs C_7H_{14} wurde vermittelst des Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt.

Gewicht des Wassers bei	0°	3,0545 Grm.
„ „ „ „	20°	3,0500 „
„ „ Kohlenwasserstoffs bei	20°	2,1935 „
„ „ „ „	30°	2,1650 „
„ „ „ „	35°	2,1545 „
Spec. Gew. des Kohlenwasserstoffs bei	20°, auf Wasser bei 0°	0,71812 „
„ „ „ „	20° „ „ „ 20°	0,71918 „
„ „ „ „	20° „ „ „ 4°	0,71827 „
„ „ „ „	30° „ „ „ 0°	0,70879 „
„ „ „ „	35° „ „ „ 0°	0,70535 „

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des Kohlenwasserstoffs wurde unter freundlicher Mitwirkung des Herrn Prof. F. Flavitzky mit einem Spectrogoniometer von Fuess (in Berlin) ausgeführt.

Die Brechungsindices wurden für die Natrium-, Lithium-

und die drei Wasserstofflinien bestimmt. Alle gefundenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.[1])

Formel	t	$\delta \cdot \frac{20°}{4}$	^{n}D	^{n}Li	n_α	n_β	n_γ	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$
C_7H_{14}	20°	0,71827	1,41135	1,40869	1,40894	1,41564	1,42286	1,39812	0,46664	0,5693

$\frac{A-1}{\delta}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{\delta}$	R_α	Diff.	$P\frac{A-1}{\delta}$	R_A	Diff.	$\frac{A^2-1}{\delta(A^2+2)}P$	R_A	Diff.
0,5543	55,79	53,20	2,59	54,32	52,08	2,24	32,93	31,39	1,54

Wenn wir die Regel von Brühl berücksichtigen, so kommen wir zu dem Schlusse, dass im Kohlenwasserstoff C_7H_{14} eine doppelte Bindung der Kohlenwasserstoffatome vorhanden ist.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_7H_{14}. Zur Oxydation wurde eine solche Quantität Kaliumbichromat genommen, dass auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs etwas mehr als 6 At. Sauerstoff kamen, nämlich auf 3 Grm. C_7H_{14} 20 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 30 Grm. H_2SO_4 und 120 Grm. H_2O. Das Gemisch wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis es sich grün färbte. Das obere Ende des Kühlers wurde mit einem Barytwasser enthaltenden Kölbchen verbunden, wobei die Ausscheidung kleiner Mengen $BaCO_3$ beobachtet wurde. Unter den beschriebenen Oxydationsbedingungen wurden sehr geringe Mengen eines öligen Produktes erhalten; dasselbe bestand augenscheinlich aus unangegriffenen Resten des Kohlenwasserstoffs.

Die in der wässrigen Lösung enthaltenen organischen Säuren wurden ganz ebenso, wie bei der Oxydation des Methyläthylpropylcarbinols von einander getrennt. Die Säuren des Destillats und des Rückstands wurden in gleicher Weise in Silbersalze verwandelt, und in diesen letzteren die Quantität

[1]) Bei der Untersuchung wurden die folgenden Grössen gefunden: Das Minimum der Ablenkung des Strahles Na = 29°, 57′, des Strahles Li = 29°, 44′, des Strahles α des Wasserstoffs = 29° 45′ 15″, des Strahles β = 30° 18′, des Strahles γ = 30° 52′ 30″. Der brechende Winkel des Prismas = 60° 15′.

des Silbers bestimmt. Bei diesen Bestimmungen sind folgende Resultate erzielt worden.

Das Silbersalz aus dem Destillat.
Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$ 59,67 %.

1. Ausscheidung:
0,5025 Grm. des Silbersalzes gaben 0,3035 Grm. Ag = 60,39 %.
2. Ausscheidung:
0,3810 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2385 Grm. Ag = 62,60 %.
3. Ausscheidung:
0,0890 Grm. des Silbersalzes gaben 0,0565 Grm. Ag = 63,49 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.
Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ 64,67 %.

1. Ausscheidung:
0,2530 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1630 Grm. Ag = 64,30 %.
2. Ausscheidung:
0,8430 Grm. des Silbersalzes gaben 0,5410 Grm. Ag = 64,17 %.
3. Ausscheidung:
0,4540 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2930 Grm. Ag = 64,54 %.

Diese Daten zeigen, dass bei der Oxydation Propion- und Essigsäure entstehen.

Was die Constitution des untersuchten Kohlenwasserstoffs C_7H_{14} anbetrifft, so sind, seinem Entstehen aus Methyläthylpropylcarbinol gemäss, für ihn folgende 3 Formeln theoretisch denkbar:

1.	2.	3.
$C(CH_3)(C_2H_5)$	$C(CH_3)(C_3H_7)$	$C(C_2H_5)(C_3H_7)$
$\|\|$	$\|\|$	$\|\|$
$CH(C_3H_5)$	$CH(CH_3)$	CH_2

Der nach der ersten und zweiten Formel zusammengesetzte Kohlenwasserstoff muss bei der Oxydation Essig- und Propionsäure geben, während der Kohlenwasserstoff (3) sich zu Kohlen- und Propionsäure, oder zu Kohlen-, Essig- und Buttersäure oxydiren muss.

Gegen die Annahme der dritten Formel für die Constitution des Kohlenwasserstoffs spricht eine gewisse Regelmässigkeit in der Ausscheidung von Wasser aus den gesättigten Alkoholen, auch wird diese Formel, wie zu ersehen ist, ausgeschlossen durch die bei der Oxydation erhaltenen Resultate, welche für die Constitution des Kohlenwasserstoffs nur die erste oder zweite Formel anzunehmen erlauben.

Welche aber dieser beiden Formeln drückt die Constitution des Kohlenwasserstoffs aus? Diese Frage kann, wie aus dem oben Besprochenen erhellt, auf Grund des Endproduktes der Oxydation, d. h. der Säuren, nicht gelöst werden; doch könnte diese Frage beantwortet werden, falls es gelingen würde, den Kohlenwasserstoff nur bis zu einem Ketone zu oxydiren, da hierbei der Kohlenwasserstoff (1) Methyläthylketon, der (2) aber Methylpropylketon geben müsste.

In Folge dessen wurde ein zweiter Versuch der Oxydation des Körpers C_7H_{14} vorgenommen, wobei zwei Mal weniger von dem oxydirenden Gemische genommen wurde, nämlich auf 3 Grm. des C_7H_{14} 10 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 15 Grm. H_2SO_4 und 60 Grm. H_2O. Das Gemisch wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, sodann aber im Wasserbade erwärmt. Während des Erwärmens wurde die Bildung von wenig CO_2 beobachtet. Bei der Destillation wurde in der ersten Portion des Destillates ein Oel aufgefangen, welches abgehoben und über $CaCl_2$ getrocknet wurde. Beim Behandeln desselben mit $NaHSO_3$ bildete sich kein Niederschlag, was die Abwesenheit von Keton bewies, da dieses letztere jedenfalls eins der Radicale „Methyl" enthalten und folglich mit $NaHSO_3$ eine schwer lösliche Verbindung gegeben hätte. Die bei dieser Oxydation erhaltenen organischen Säuren wurden, wie im ersten Versuche, getrennt und in Form ihrer Silbersalze analysirt.

Das Silbersalz aus dem Destillat.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$: 59,67 %.

1. Ausscheidung:

0,2550 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1550 Grm. Ag = 60,78 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$: 64,67 %.

1. Ausscheidung:

0,5320 Grm. des Silbersalzes gaben 0,3395 Grm. Ag = 63,82 %.

2. Ausscheidung:

0,0960 Grm. des Silbersalzes gaben 0,0610 Grm. Ag = 63,54 %.

Somit wurden auch bei diesem Oxydationsversuche dieselben Produkte, wie bei der ersten Oxydation erhalten; folglich muss die Frage über die Constitution des aus Methyläthylpropylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoffs zur Zeit offen bleiben.

46. Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Aethylpropylketon;

von

Eugen Sokoloff.

Die Untersuchung der Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Aethylpropylketon wurde mit der Absicht unternommen, den tertiären Alkohol Diäthylpropylcarbinol synthetisch darzustellen.

Zur Reaction wurden 70 Grm. Keton und 300 Grm. C_2H_5J angewandt. Das Gemisch dieser Substanzen wurde in eine Retorte auf feinkörniges Zink gegossen, dann die Retorte zwei Wochen lang in Wasser von der Zimmertemperatur aufbewahrt und schliesslich drei Tage im Wasserbade erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurden die Produkte abdestillirt. Es wurden 82 Grm. eines Oeles erhalten, welches über geschmolzener Pottasche getrocknet wurde. Beim Fractioniren sammelte man zwei grosse Fractionen: die eine bei 120°—125° (ca. 25 Grm.) und die andere bei 155°—165° (ca 40 Grm.)

Durch weiteres Fractioniren wurde aus der zweiten Fraction ein Theil mit dem Siedep. 158°—159° gewonnen (Thermometer in den Dämpfen bis 50° eingesenkt, Temperatur am Destillirgefässe 50°, Barometerstand bei 0° 753,7 Mm.). Die Analyse dieses Theiles gab folgende Zahlen:

0,1220 Grm. der Substanz gaben 0,3290 Grm. CO_2 u. 0,1500 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{16}O$:
C	73,54	73,83 %
H	13,66	13,83 „

Das Diäthylpropylcarbinol stellt eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit campherartigem Geruche dar. Der Siedep. liegt bei 160,5° (corr.). Das spec. Gewicht des Alkohols wurde mit dem Sprengel'schen Pyknometer bestimmt.

Gewicht des Wassers bei	0°	. . . . .	3,0545	Grm.
„ „ „ „	20°	. . . . .	3,0500	„
„ „ Alkohols „	20°	. . . . .	2,5595	„
„ „ „ „	30°	. . . . .	2,5355	„
„ „ „ „	35°	. . . . .	0,5235	„

Spec. Gew.	des	Alkohols	bei	20°,	auf	Wasser	bei	0°	. .	0,83794 Grm.
„	„	„	„	„ 20°	„	„	„	20°	. .	0,83918 „
„	„	„	„	„ 20°	„	„	„	4°	. .	0,83791 „
„	„	„	„	„ 30°	„	„	„	0°	. .	0,83008 „
„	„	„	„	„ 35°	„	„	„	0°	. .	0,82615 „

Der Essigäther des Diäthylpropylcarbinols wurde durch 10stündiges Erhitzen des Alkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 140° dargestellt. Der so gewonnene Aether wurde mit Wasser und einer schwachen Sodalösung ausgewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Er siedet bei 176°—178°. Seine Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1325 Grm. der Subst. gaben 0,3405 Grm. CO_2 u. 0,1425 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$:
C	70,08	69,76 %
H	11,95	11,63 „

Oxydation des Diäthylpropylcarbinols. — Es wurden auf 7 Grm. des Alkohols 32 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 45 Grm. H_2SO_4 und 180 Grm. H_2O (nach der Berechnung auf 1 Mol. Alkohol 6 At. Sauerstoff) genommen. Die Oxydation wurde unter Erwärmen im Wasserbade, bis die Flüssigkeit sich grün färbte, ausgeführt. Während des Erwärmens entwich etwas Kohlensäure, welche durch Barytwasser constatirt wurde.

Die bei der Reaction entstandenen organischen Säuren wurden so lange der Destillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Die Trennung der Säuren wurde durch fractionirte Neutralisation nach der Methode von Liebig ausgeführt. Die Säuren wurden sodann in Form ihrer Silbersalze analysirt.

Das Silbersalz aus dem Destillate.

Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$: 55,38 %.

1. Ausscheidung:

0,2545 Grm. des Salzes gaben 0,1440 Grm. Ag = 56,58 %.

2. Ausscheidung:

0,3160 Grm. des Salzes gaben 0,1820 Grm. Ag = 57,95 %.

3. Ausscheidung:

0,3580 Grm. des Salzes gaben 0,2145 Grm. Ag = 59,91 %.

4. Ausscheidung:

0,1585 Grm. des Salzes gaben 0,0965 Grm. Ag = 60,88 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$: 59,67 %.

1. Ausscheidung:

0,3065 Grm. des Salzes gaben 0,1825 Grm. Ag = 59,54 %.

2. Ausscheidung:

0,4970 Grm. des Salzes gaben 0,2990 Grm. Ag = 60,16 %.

3. Ausscheidung:

0,2840 Grm. des Salzes gaben 0,1765 Grm. Ag = 62,15 %.

4. Ausscheidung:

0,1770 Grm. des Salzes gaben 0,1115 Grm. Ag = 63,00 %.

Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$: 64,67.

Also bilden sich bei der Oxydation Butter-, Propion- und Essigsäure.

Demnach geschieht die Oxydation des Alkohols nach zwei Richtungen. Der Kohlenstoff, welcher im Molekül des Alkohols die Radicale bindet, oxydirt sich theilweise zusammen mit dem Radical C_2H_5, theilweise mit dem Radical C_3H_7.

Kohlenwasserstoff C_8H_{16}. Oben wurde erwähnt, dass beim Fractioniren des öligen Produktes der Reaction von C_2H_5J und Zn auf Aethylpropylketon zwei grosse Fractionen mit den Siedetemperaturen 120°—125° und 155°—165° erhalten wurden. Die erste von diesen Fractionen enthielt hauptsächlich den Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, welcher aus derselben durch Erwärmen über Natrium und später durch Fractioniren abgeschieden wurde. Er siedet bei 118,5° (Thermometer in den Dämpfen bis 45° eingesenkt, Temperatur am Destillationsgefässe 35°, Barometerstand bei 0° 761,6 Mm.). Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1245 Grm. der Subst. gaben 0,3905 Grm. CO_2 u. 0,1635 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für C_8H_{16}:
C	85,54	85,71 %
H	14,59	14,29 „.

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} ist eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen charakteristischen Geruch besitzt. Er siedet bei 119,4° (corr.). Das spec. Gew. wurde vermittelst des Sprengel'schen Pyknometers bestimmt.

Gewicht des Wassers bei		0°	3,0545	Grm.
„	„ „	20°	3,0500	„
„	C_8H_{16} „	20°	2,2495	„
„	„ „	30°	2,2175	„
„	„ „	35°	2,2015	„

Spec. Gew. des C_8H_{16} bei 20°, auf Wasser bei 0° . . . 0,73645 Grm.
" " " " " 20° " " " 20° . . . 0,73754 "
" " " " " 20° " " " 4° . . . 0,73657 "
" " " " " 30° " " " 0° . . . 0,72598 "
" " " " " 35° " " " 0° . . . 0,72074 "

Bromür $C_8H_{16}Br_2$. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich energisch mit Brom, weshalb die Darstellung des Bromürs durch Zugiessen von Brom zur ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs ausgeführt wurde. Der Aether und überschüssiges Brom wurden im Vacuum über H_2SO_4 und CaO entfernt. Die Brombestimmung gab folgende Resultate:

0,7490 Grm. des Bromürs gaben 1,0320 Grm. AgBr, entsprechend 58,63 % Br; der Theorie nach müsste man 58,82 % erhalten.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_8H_{16}. Zur Oxydation wurden auf 5 Grm. des C_8H_{16} 27 Grm. $Kr_2Cr_2O_7$, 36 Grm. H_2SO_4 und 150 Grm. H_2O genommen; die Menge des $K_2Cr_2O_7$ entsprach 6 At. Sauerstoff auf 1 Mol. des C_8H_{16}. Die Oxydation wurde unter denselben Bedingungen, welche bei der Oxydation des Alkohols angegeben sind, ausgeführt. CO_2 wurde in ganz unbedeutender Quantität erhalten. Die bei der Oxydation erhalten organischen Säuren wurden durch fractionirtes Neutralisiren getrennt und als Silbersalz analysirt.

Das Silbersalz aus dem Destillate.
Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$: 55,38 %.

1. Ausscheidung:
0,4335 Grm. des Silbers gaben 0,2545 Grm. Ag = 58,70 %.
2. Ausscheidung:
0,4250 Grm. des Salzes gaben 0,2470 Grm. Ag = 58,12 %.
3. Ausscheidung:
0,2170 Grm. des Salzes gaben 0,1280 Grm. Ag = 58,98 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.
Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$: 59,67 %.

1. Ausscheidung:
0,5930 Grm. des Salzes gaben 0,3660 Grm. Ag = 61,72 %.
2. Ausscheidung:
0,8145 Grm. des Salzes gaben 0,5120 Grm. Ag = 62,98 %.
Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$: 64,67 %.

Also sind durch Oxydation des C_8H_{16} dieselben Säuren, wie durch die des Alkohols gebildet worden.

Die erhaltenen Resultate bekräftigen eine der Constitutionsformeln, welche für den Kohlenwasserstoff angenommen werden können, nämlich von den zwei nachstehenden die erste Formel:

1.	2.
$C(C_2H_5)(C_2H_7)$	$C(C_2H_5)_2$
‖	‖
$CH(CH_3)$	$CH(C_2H_5)$.

47. Untersuchung der Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_9H_{18} aus Methyldipropylcarbinol und Aethyldipropylcarbinol;

von

Eugen Sokoloff.

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} ist bei der Gewinnung des Methyldipropylcarbinols durch die Reaction von Jodmethyl und Zink auf Butyron erhalten worden. Durch Erwärmen über Natrium gereinigt, siedet er bei 119,5° (das Thermometer in den Dämpfen bis 45° eingesenkt, Temperatur am Destillirgefässe 35°, Barometerstand bei 0° 761,6 Mm.). Die Analyse des Kohlenwasserstoffs gab folgende Resultate:

0,1285 Grm. der Substanz gaben 0,4025 Grm. CO_2 u. 0,1665 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für C_8H_{16}:
C	85,42	85,71 %
H	14,39	14,29 „

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} stellt eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die den für die Kohlenwasserstoffe charakteristischen Geruch besitzt. Sein Siedepunkt liegt bei 120,4° (corr.). Die Bestimmung des spec. Gew. mit dem Sprengel'schen Pynometer ergab folgende Resultate:

Gewicht des	Wassers	bei	0°	3,0545	Grm.
„ „	„	„	20°	3,0500	„
„ „	C_8H_{16}	„	20°	2,2340	„
„ „	„	„	30°	2,2080	„
„ „	„	„	35°	2,1915	„
Spec. Gew. des	C_8H_{16}	bei	20°, auf Wasser bei 0°	0,73188	„
„ „ „	„	„	20°, „ „ „ 20°	0,73246	„
„ „ „	„	„	20°, „ „ „ 4°	0,73150	„
„ „ „	„	„	30°, „ „ „ 0°	0,72287	„
„ „ „	„	„	35°, „ „ „ 0°	0,71746	„

Das Bromür des Kohlenwasserstoffs ist durch die Einwirkung von Brom auf ätherische Lösung des C_8H_{16} erhalten worden, worauf Aether und überschüssiges Brom durch Eindampfen im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO entfernt wurden. Die Resultate der Brombestimmung waren folgende:

0,4980 Grm. des Bromürs gaben 0,6875 Grm. AgBr, was 58,73 % Br entspricht; der Theorie nach sind für $C_8H_{16}Br_2$ 58,82 % Br nöthig.

Die Oxydation des C_8H_{16} wurde ebenso, wie ich in der vorhergehenden Arbeit beschrieben habe, ausgeführt. Die Analyse der Silbersalze lieferte folgende Resultate:

Das Silbersalz aus dem Destillate.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$: 59,67 %.

1. Ausscheidung:

0,3315 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2000 Grm. Ag = 60,33 %.

2. Ausscheidung:

0,4660 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2800 Grm. Ag = 60,09 %.

3. Ausscheidung:

0,3790 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2320 Grm. Ag = 61,21 %.

4. Ausscheidung:

0,0960 Grm. des Silbersalzes gaben 0,0595 Grm. Ag = 61,98 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$: 64,67 %.

1. Ausscheidung:

0,7040 Grm. des Silbersalzes gaben 0,4485 Grm. Ag = 63,70 %.

2. Ausscheidung:

0,7100 Grm. des Silbersalzes gaben 0,4475 Grm. Ag = 63,03 %.

3. Ausscheidung:

0,3930 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2490 Grm. Ag = 63,36 %.

Folglich werden Propion- und Essigsäure bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhalten.

Die Structur des Kohlenwasserstoffs kann, auf Grund der Entstehung und der Reihenfolge der Ausscheidung der Elemente des Wassers aus den Alkoholen, wie folgt gedacht werden:

$$\begin{matrix} C(CH_3)(C_3H_7) \\ \| \\ CH(C_2H_5) \end{matrix}$$

Mit einer solchen Annahme stimmen auch die bei der Oxydation erhaltenen Resultate vollständig überein.

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{18} ist durch die Einwirkung von alkoholischem Kali aus dem Jodür des Aethyldipropylcarbinols erhalten worden. Durch Erwärmen mit Natrium

gereinigt, siedet der Kohlenwasserstoff bei 138° (Thermometer in den Dämpfen bis 40° eingesenkt, Temperatur am Destillirgefässe 45°, Barometerstand bei 0° 758,2 Mm.). Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1210 Grm. der Subst. gaben 0,3800 Grm. CO_2 u. 0,1600 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für C_9H_{18}:
C	85,65	85,71 %
H	14,69	14,29 „

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{18} ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 139,5° (corr.). Er verbindet sich energisch mit Brom. Die Bestimmung des spec. Gewichts mit dem Sprengel'schen Pyknometer gab folgendes:

Gewicht des Wassers bei	0°	3,0545 Grm.
„ „ „ „	20°	3,0500 „
„ „ C_9H_{18} „	20°	2,2705 „
„ „ „ „	30°	2,2485 „
„ „ „ „	35°	2,2295 „
Spec. Gew des C_9H_{18} bei	20°, auf Wasser bei 0°	0,74333 „
„ „ „ „ „	20° „ „ „ 20°	0,74443 „
„ „ „ „ „	20° „ „ „ 4°	0,74344 „
„ „ „ „ „	30° „ „ „ 0°	0,73449 „
„ „ „ „ „	35° „ „ „ 0°	0,72990 „

48. Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäure-Aethyläther;

von

Stephan Joukowsky.

Indem ich, auf den Vorschlag des Hrn. Prof. Alex. Saytzeff, die Untersuchung des Verhaltens von Malonäther gegen Jodäthyl und Zink unternahm, hoffte ich, dass diese Reaction wie bei den anderen Sauerstoffverbindungen verlaufen werde, d. h. dass die Wirkung der erwähnten Agentien sich nur auf die Sauerstoffatome der einen Carboxylgruppe der Malonsäure erstrecken werde. Jedoch bestätigte sich meine Erwartung nicht; wie man aus dem Nachstehenden ersehen

wird, verläuft die Reaction im gegenwärtigen Falle nach einer ganz anderen Richtung.

Auf 20 Grm. Malonsäureäthyläther wurden 100 Grm. C_2H_5J genommen. Das Gemisch dieser Substanzen wurde in eine Retorte, die mit einem Rückflusskühler verbunden und mit feinkörnigem Zink angefüllt war, gebracht. Die Reaction begann erst beim Erwärmen im Wasserbade und wurde von der Entwicklung beträchtlicher Gasmengen begleitet. Von diesem Gase wurden ca. 4,5 Lit. aufgefangen (bei der Temperatur 17° und dem Atmosphärendruck 732,16 Mm. bei 0°). Das Gas wurde von Brom nicht absorbirt, woraus man schliessen konnte, das es ein gesättigter Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Aethan, war. Als kein Gas mehr entwich, wurde die in der Retorte befindliche, dicklich gewordene Flüssigkeit mit Wasser behandelt und der Destillation unterworfen. Das im Destillate erhaltene Oel wurde vom Wasser getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Aus diesem Oele (28 Grm.) wurden folgende Mengen verschiedener Fractionen erhalten: a) bis 219° 4 Grm., b) von 219°—221° 22 Grm. und c) von 221°—223° 1 Grm. Die Analyse der Fraction vom Siedep. 219°—221° lieferte folgende Resultate:

1. 0,1740 Grm. der Subst. gaben 0,3840 Grm. CO_2 u. 0,1460 Grm. H_2O.
2. 0,1320 Grm. der Subst. gaben 0,2900 Grm. CO_2 u. 0,1095 Grm. H_2O.
3. 0,1395 Grm. der Subst. gaben 0,3075 Grm. CO_2 u. 0,1170 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für $C(C_2H_5)_2(COOC_2H_5)_2$:
	1.	2.	3.	
C	60,18	59,91	60,12	61,11 %
H	9,32	9,21	9,32	9,25 „ .

Die erhaltenen Resultate zeigten, dass das Produkt den noch nicht völlig reinen Aethyläther der Diäthylmalonsäure darstellte. Zum vollständigen Beweise in der Richtigkeit dieser Voraussetzung wurde die analysirte Fraction noch einmal der Destillation unterworfen, wobei ein Theil vom Siedepunkte 220° aufgefangen und aufs Neue analysirt wurde. Die bei der Analyse erhaltenen Resultate liessen schon keinen Zweifel an der Richtigkeit der obigen Vermuthung aufkommen.

0,1280 Grm. der Subst. gaben 0,2855 Grm. CO_2 u. 0,1115 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$:
C	60,83	61,11 %
H	9.68	9,25 „ .

Der erhaltene Aether ist eine farblose, ziemlich bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das spec. Gew. wurde mit dem gewöhnlichen Pyknometer von Regnault bestimmt.

Gewicht des Wassers bei 0°	3,0000 Grm.
„ „ „ „ 15°	2,9980 „
„ „ Aethers „ 0°	3,0125 „
„ „ „ „ 15°	2,9740 „
Spec. Gew. des Aethers bei 0°, auf Wasser bei 0°	1,0041 „
„ „ „ „ „ 15° „ „ „ 0°	0,9901 „
„ „ „ „ „ 15° „ „ „ 15°	0,9919 „

Zum genaueren Beweise, dass das gewonnene Produkt Diäthylmalonsäure-Aethyläther sei, wurde es durch eine warme alkoholische Lösung von Aetzkali zersetzt. Die nach dem Zersetzen des Aethers durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedene organische Säure wurde mit Aether ausgezogen und durch ihr Calciumsalz und später durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die gereinigte Säure schmolz bei 123° und erstarrte bei 117°; beim neuen Erwärmen der erstarrten Säure schmolz sie schon bei 121°.

Die Säure gab, in ihr Ammoniumsalz verwandelt, folgende Reactionen: mit essigsaurem Blei — einen weissen Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupfer beim Erwärmen — einen grünen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber — einen weissen Niederschlag, mit schwefelsaurem Mangan und den salpetersauren Salzen von Kobalt und Nickel gab die Säure keine Ausscheidung, mit Eisenchlorid beim Erwärmen — einen gelben Niederschlag und schliesslich mit den $BaCl_2$ und $CaCl_2$, besonders beim Erwärmen — einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Das durch Sättigen mit $CaCO_3$ erhaltene Calciumsalz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1595 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0755 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ca$;	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_5Ca$:
Ca	13,92	20,20	11,17 %

Also ist das erhalte Salz kein neutrales, sondern ein saures Salz, dem eine geringe Menge des neutralen Salzes beigemischt ist.

Angesichts dieses Resultates, suchte ich das neutrale Salz

durch Sättigen der Säure mit Aetzkalk zu bekommen. Zu diesem Zweck wurde die Säure mit Kalkmilch neutralisirt, die Lösung abfiltrirt, der überschüssige Kalk mit CO_2 in der Hitze niedergeschlagen, wiederum die Lösung abfiltrirt und durch Eindampfen concentrirt. Das ausgeschiedene Salz krystallisirte sehr gut und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2115 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0960 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ca$:	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_8Ca$:
Ca	13,34	20,20	11,17 %

Somit ist in beiden Fällen kein neutrales Salz erhalten worden. Indessen sagt M. Conrad[1]) bei der Beschreibung des Calciumsalzes der Diäthylmalonsäure, dass er durch die Wirkung von $CaCO_3$ ein gut krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung des neutralen Salzes erhalten habe.

Das Natriumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit Na_2CO_3 bereitet. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,3335 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1275 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,4500 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1670 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{10}O_4Na_2$:	Berechnet für $C_7H_{11}O_4Na$:
	1.	2.		
Na	12,39	12,02	22,54	12,63 %

Demnach ist auch das Natriumsalz unter den erwähnten Bedingungen als saures Salz erhalten worden.

Das Kaliumsalz wurde durch Sättigen mit Pottasche dargestellt. Die Analyse ergab folgendes:

0,2940 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2140 Grm. K_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{10}O_4K_2$:
K	32,63	33,06 %

Das Silbersalz wurde erhalten durch Fällen des Ammoniumsalzes mit $AgNO_3$. Die Resultate der Analyse waren folgende:

---

[1]) Ann. Chem. **204**, 140.

1. 0,4760 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,2745 Grm. Ag.

2. 0,4810 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,2780 Grm. Ag.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ag_2$:
Ag	57,66	57,79	57,76 %.

In Anbetracht der Fähigkeit der Diäthylmalonsäure, beim Erwärmen sich in Diäthylessigsäure und CO_2 zu spalten, erhitzte ich die von mir erhaltene Säure im Oelbade bis 170° — 180°, bis keine CO_2 mehr entwich. Das erhaltene Produkt ging fast ohne Rückstand bei 190° über und das aus demselben durch Sättigen mit Ag_2CO_3 bereitete Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,0765 Grm. des im Exsiccator getrockn. Salzes gaben 0,0370 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$:
Ag	48,36	48,43 %.

Wenn man die von mir beschriebenen Untersuchungen mit den Resultaten vergleicht, welche M. Conrad[1]) für die Diäthylmalonsäure erhielt, so ist zu schliessen, dass das durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäureäther resultirende Produkt Diäthylmalonäther darstellt.

Berücksichtigt man, dass bei der von mir untersuchten Reaction Diäthylmalonäther entsteht, und dass sich dabei Aethan ausscheidet, so kann man, meiner Meinung nach, den ganzen Process dieser Verwandlung durch folgende 4 Gleichungen ausdrücken:

$$1.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<^{H}_{H} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Zn<^{J}_{C_2H_5} = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<^{H}_{ZnJ} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_6.$$

$$2.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<^{H}_{ZnJ} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5J = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<^{H}_{C_2H_5} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + ZnJ_2.$$

---

[1]) Ann. Chem. 204, 138.

$$3.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + Zn<\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix} = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{matrix}ZnJ\\C_2H_5\end{matrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_6.$$

$$4.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{matrix}ZnJ\\C_2H_5\end{matrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5J = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + ZnJ_2.$$

---

49. Ueber die Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Malonsäureäthyläther;

von

Woldemar Matweeff.

Gleichzeitig mit der vorstehenden Arbeit von S. Joukowsky unternahm ich, auf den Vorschlag des Herrn Prof. Alex. Saytzeff, die Untersuchung der Reaction von Jodallyl und Zink auf Malonsäureäthyläther.

Es wurden zwei Versuche ausgeführt; in dem ersten wurden auf 20 Grm. Malonsäureäther 100 Grm. C_3H_5J, in dem zweiten auf 17 Grm. Malonsäureäther 80 Grm. C_3H_5J genommen. Das Gemisch wurde tropfenweise und unter Abkühlung auf feingekörntes Zink gegossen. Nachdem die Produkte der Reaction 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten, wurden sie bei einem Versuche unmittelbar mit Wasser behandelt, bei dem andern wurde diese Behandlung erst vorgenommen, nachdem die Produkte der Reaction im Wasserbade 24 Stunden lang erwärmt worden waren. Das Erwärmen begünstigte scheinbar die Ausbeute. Es entwickelte sich während der Reaction ein Gas, welches von Brom vollständig absorbirt wurde und ein Bromür gab, welches sich mit dem Propylenbromid identisch erwies.

Nachdem die Reactionsprodukte mit Wasser behandelt waren, wurden sie der Destillation unterworfen. Das in das Destillat übergehende Oel wurde vom Wasser getrennt und über Pottasche getrocknet. Bei den beiden Versuchen wurden

34 Grm. Oel erhalten. Bei der Destillation dieses Oeles ging sein grösster Theil bei 230°—250° über. Durch fractionirte Destillation dieser Portion wurde der grösste Theil davon, welcher bei 239°—241° überdestillirte, abgeschieden. Derselbe gab bei der Analyse nachstehende, der Zusammensetzung des Diallylmalonsäureäthers entsprechend Resultate

1. 0,1400 Grm. der Subst. gaben 0,3300 Grm. CO_2 u. 0,1090 Grm. H_2O.
2. 0,1215 Grm. der Subst. gaben 0,2870 Grm. CO_2 u. 0,0935 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C(C_3H_5)(COOC_2H_5)_2$:
	1.	2.	
C	64,29	64,42	65,00 %
H	8,65	8,55	8,33 „ .

Die physikalischen Eigenschaften des von mir erhaltenen Produktes sind gleichfalls denen des Diallylmalonsäureäthers gleich; es ist nämlich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 240° liegt. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Die Bestimmung des spec. Gewichts, mit dem Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt, lieferte folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei 0°	. . . . .	3,0545 Grm.
„ „ „ „ 20°	. . . . .	3,0500 „
„ „ Aethers „ 20°	. . . . .	3,0295 „
„ „ „ „ 30°	. . . . .	3,0150 „
„ „ „ „ 35°	. . . . .	2,9960 „
Spec. Gew. des Aethers bei 20°, auf Wasser bei 0°	. .	0,99181 „
„ „ „ „ „ 20°, „ „ „ 20°	. .	0,99328 „
„ „ „ „ „ 20°, „ „ „ 4°	. .	0,99146 „
„ „ „ „ „ 30°, „ „ „ 0°	. .	0,98707 „
„ „ „ „ „ 35°, „ „ „ 0°	. .	0,98085 „

Ein Theil des Aethers wurde durch alkoholisches Kali beim Erwärmen verseift, das Produkt sodann mit Wasser versetzt, der Alkohol abdestillirt, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, und die ausgeschiedene organische Säure mit Aether extrahirt. Aus Benzol umkrystallisirt, ergab die Säure bei der Analyse die Zusammensetzung der Diallylmalonsäure.

1. 0,1330 Grm. der Subst. gaben 0,2820 Grm. CO_2 u. 0,0825 Grm. H_2O.
2. 0,1650 Grm. der Subst. gaben 0,3530 Grm. CO_2 u. 0,1005 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C(C_3H_5)_2(COOH)_2$:
	1.	2.	
C	57,83	58,34	58,69 %
H	6,89	6,77	6,52 „ .

Die physikalischen Eigenschaften der Säure stimmen auch mit denen der Diallylmalonsäure überein, nämlich: sie krystallysirt in weisen, langen Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 133°, ist in Wasser, Aether, Alkohol und heissem Benzol leicht löslich.

Das Ammoniumsalz der Säure gab: mit Chlorbaryum einen weissen, krystallinischen Niederschlag; mit $CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$ keine Niederschläge; mit $ZnSO_4$ einen Niederschlag nach dem Erwärmen; mit Fe_2Cl_6 einen gelben Niederschlag und endlich mit $MnSO_4$ auch einen Niederschlag.

Die von mir erhaltene Säure wurde noch in folgende Salze verwandelt:

Das Natriumsalz wurde durch Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit Soda dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem Ueberschusse an Na_2CO_3 gereinigt, gab es bei der Analyse folgende Resultate.

0,2355 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1485 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Ber. für $C(C_3H_5)_2(COONa)_2$:
Na	20,42	20,18 %.

Das Calciumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$ erhalten. Seine Analyse gab folgendes:

0,1670 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0995 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. für $C(C_3H_5)_2C(CO_2)_2Ca$:
Ca	17,52	18,01 %.

Das Silbersalz wurde aus dem Natriumsalz durch Fällen mit $AgNO_3$ erhalten. Die Analyse ergab folgendes:

0,2375 Grm. des im Exsiccator getrockn. Salzes gaben 0,1575 Grm. Ag.

	Gefunden:	Ber. für $C(C_3H_5)_2(COOAg)_2$:
Ag	54,78	54,27 %.

Zum endgültigen Beweise, dass die von mir erhaltene Säure Diallylmalonsäure sei, wurde sie in Diallylessigsäure verwandelt, indem sie so lange auf dem Oelbade bis 180° erhitzt wurde, bis keine CO_2 mehr entwich. Die erhaltene Flüssigkeit destillirte bei 216°—225° über. Das aus dieser

Fraction hergestellte Calciumsalz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2775 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1015 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. für $(C(C_6H_5)_2HCOO)_2Ca + 2H_2O$:
Ca	10,75	11,29 %.

Es weisen also alle Beobachtungen darauf hin, dass bei der Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Malonsäureäther sich Diallylmalonsäureäther und Propylen bilden. Folglich kann der Entstehungsprocess dieser Substanzen durch folgende vier Gleichungen ausgedrückt werden:

$$1.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + Zn<\begin{smallmatrix}J\\C_3H_5\end{smallmatrix} = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{smallmatrix}ZnJ\\H\end{smallmatrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_3H_6.$$

$$2.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{smallmatrix}ZnJ\\H\end{smallmatrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_3H_5J = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{smallmatrix}C_3H_5\\H\end{smallmatrix} \\ | \\ CO.O_2H_5 \end{array} + ZnJ_2.$$

$$3.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{smallmatrix}C_3H_5\\H\end{smallmatrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + Zn<\begin{smallmatrix}J\\C_3H_5\end{smallmatrix} = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{smallmatrix}C_3H_5\\ZnJ\end{smallmatrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_3H_6.$$

$$4.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{smallmatrix}C_3H_5\\ZnJ\end{smallmatrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_3H_5J = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{smallmatrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{smallmatrix} \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + ZnJ_2.$$

Beitrag zur Kenntniss einiger Eisencyanidverbindungen;

von

C. Rammelsberg.

Blei-Eisencyanid.

Blei-Eisencyanid bildet nach L. Gmelin dunkelbraunrothe, etwas schwerlösliche Krystalle, deren Zusammensetzung jedoch nicht ermittelt wurde. Dasselbe gilt von Krystallen, an denen ich vor langer Zeit einige Messungen ausführte.

Im Jahre 1869 theilte Zepharovich eine ausführliche Beschreibung der Krystalle des Salzes in den Berichten der Wiener Akad. der Wissensch. (Bd. 59, S. 805)[1]) mit, woraus sich ihre Identität mit den von mir untersuchten ergab. Sie waren von Gintl aus Kalium-Eisencyanid und salpetersaurem Blei erhalten, deren Mengenverhältnisse nicht angegeben sind, da es nur heisst, das Bleisalz sei in genügender Menge vorhanden gewesen. Gintl versichert, er habe nur Krystalle von quantitativ gleicher Art erhalten, und er habe sich überzeugt, dass sie weder Kali noch Salpetersäure enthielten.

Ausserdem hat er aber auch angeblich dasselbe Salz aus rothem Blutlaugensalz und essigsaurem Blei durch Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum erhalten.

Bei der Analyse erhielt er von dem mit Bleinitrat (A) und von dem mit Bleiacetat (B) dargestellten Salze gleiche Zahlen, entsprechend

$$(3\,PbCy_2 + Fe_2Cy_6) + 8\,aq.$$

	Berechnet:		Gefunden:				
			A.		B.		
3 Pb	621	52,23	51,98	52,08	50,16	50,00	%
2 Fe	112	9,42	9,12	9,08	9,86	9,70	„
12 Cy	312	26,24	—	—	—	—	
$8\,H_2O$	144	12,11	12,11	12,30	11,69	12,41	„
	1189	100,00					

Die Proben B sollen etwas Kalk enthalten haben. Ohne dieselben zu bestimmen, nahm Gintl Ca : Pb = 1 : 8 At. an.

[1]) Siehe mein Handb. der krystallogr.-phys. Chemie 2, 14 (1882).

Da 26,24 Cyan = 12,11 Kohlenstoff und 14,13 Stickstoff, so enthält das Salz genau gleichviel Kohlenstoff und Wasser ($12 \times 12 = 8 \times 18 = 144$).

Bei 110° entweicht Wasser, und das gelbbraune Pulver wird grün.

Für gewisse Zwecke suchte ich mir grössere Mengen des Salzes zu verschaffen, und liess ein Gemisch von 1 Mol. Kalium-Eisencyanid mit mehr als 3 Mol. essigsauren Bleis fractionirt krystallisiren. Alle Anschüsse jedoch lieferten Krystalle beider Salze nebeneinander; von Blei-Eisencyanid war nichts zu bemerken, so dass ich im Gegensatz zu Gintl die Erfahrung gemacht habe, dass beide Salze sich gegenseitig nicht zersetzen.

Ganz anders ist das Resultat bei Anwendung von salpetersaurem Blei. Hier wurden beide Salze in drei verschiedenen Verhältnissen genommen, und ihre Lösung fractionirt krystallisirt.

A. 1 Mol. $K_6Fe_2Cy_{12}$ und 3 Mol. PbN_2O_6, d. h. 2 Theile von jenem und 3 Theile von diesem.

B. 1 Mol. und 2 Mol., oder gleiche Theile beider Salze.

C. 1 Mol. und 1 Mol., oder 2 Theile des Cyanids gegen 1 Theil Bleisalz.

Die Ergebnisse waren folgende:

A. Der erste Anschuss gab die von Zepharovich gemessenen Krystalle, der zweite lieferte diejenigen des von Wyrouboff entdeckten Kalium-Blei-Eisencyanids. Daneben krystallisirte Bleinitrat.

B. Die beiden ersten Anschüsse waren wie bei A. Die folgenden vier Anschüsse bestanden aus Wyrouboff's Salz, begleitet von salpetersaurem Kali. In den drei letzten trat neben beiden Kalium-Eisencyanid in Krystallen auf.

C. Die Anschüsse bestanden aus Wyrouboff's Salz. Der dritte bis sechste zeigten daneben salpetersaures Kali, zuletzt auch Kalium-Eisencyanid.

Herr Dr. Fock, welcher die krystallographische Prüfung aller einzelnen Anschüsse übernommen hat, theilte mir die Resultate seiner Messungen mit.

I. Salz von Zepharovich.

Es ist zwei- und eingliederig;

$a : b : c = 1{,}068 : 1 : 0{,}6658$; $\beta = 71° 32{,}5'$ (Zeph.)

	Gemessen: Zepharovich A.	B.	Fock	Rammelsb.
p : p	89° 21,5′	89° 52,5′	89° 7′	88° 40′
q/2 : q/2	—	145° 3′	144° 40′	143° 30′
q/2 : p	—	90° 9′	90° 4′	—
r : r′	—	62° 33′	62° 20′	(über a)

Die von Fock untersuchten Krystalle waren, auch nach dem Umkrystallisiren, prismatisch nach p, während in der Endigung entweder die p/2, oder r und r′ vorherrschten. An der Identität dieser Krystalle ist also nicht zu zweifeln.

Nachdem die Versuche über das Verhalten des Kalium-Eisencyanids zu Bleisalzen beendigt waren, und sich ergeben hatte, dass die von Zepharovich gemessenen, von Gintl für Blei-Eisencyanid erklärten Krystalle eine Doppelverbindung mit salpetersaurem Blei sind, sah ich, dass dieser Gegenstand schon 1878 von J. Schuler[1]) behandelt worden ist.

Unter dem Titel: „Ueber einige Ferridcyanverbindungen“ hat der Genannte seine Resultate veröffentlicht. Irrthümlich nimmt er an, Zepharovich habe die Krystalle selbst dargestellt, ihm selbst sei es aber nicht gelungen, auf diesem Wege Blei-Eisencyanid zu erhalten, er habe statt dessen eine Verbindung mit salpetersaurem Blei gewonnen. Leider fehlt in Schuler's Arbeit jede krystallographische Bestimmung. Hätte er seine Krystalle untersucht, so würde er gesehen haben, dass es die von Zepharovich gemessenen waren.

Ihre Analyse war sehr einfach. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure gefällt, das Bleisulfat abfiltrirt, das Filtrat abgedampft und die Masse bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Auf Zusatz von Wasser und etwas Schwefelsäure blieb noch ein wenig Bleisulfat ungelöst, während die Lösung mit Ammoniak gefällt und das Filtrat durch Abdampfen und Erhitzen auf Kalium geprüft wurde.

[1]) Wien. Acad. 77, II. 592.

Das gelbbraune Pulver verliert bei 110°—120° Wasser, zeigt ein constantes Gewicht und eine grüne Farbe.

Analyse Nr. 3 und 4 rührt von unkrystallisirtem Salz her, dessen Mutterlauge bis zuletzt dieselben Krystalle gab, denen nichts Fremdes beigemengt war. Eine Beimischung von salpetersaurem Blei war mithin nicht vorhanden.

Es wurden erhalten:

	1.	2.	3.	4.
Blei	52,04	52,50	52,31	51,72
Eisen	7,02	7,09	7,30	7,54
Kalium	0,12	0,13	0,10	—
Wasser	—	12,82	12,68	—

Ich habe mithin 2 % weniger Eisen gefunden als Gintl, und es ist das Atomverhältniss:

Fe : Pb	Fe : H_2O	
1 : 1,5	1 : 4	bei Gintl
1 : 2	1 : 5,5	„ mir.

Ist das Blei als $PbCy_2$, das Eisen als Fe_2Cy_6 vorhanden, so ist das Mittel meiner Versuche:

Blei . . .	52,14
Eisen . . .	7,24
Cyan . . .	23,19
Wasser . .	12,75
	95,32

Der Verlust von nahe 5 % beweist, dass das Salz noch andere Bestandtheile enthält.

Gintl behauptet, es enthalte keine Salpetersäure, hat aber den Beweis dafür nicht gegeben.

In der That liefern auch die gewöhnlichen Methoden in Gegenwart der Cyanüre keine deutliche Reaction. Deshalb wurde zunächst das Cyan entfernt, indem die Lösung des Salzes mit einem Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt wurde. Der Niederschlag, aus Gmelin's Blau und Bleisulfat bestehend, wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron schwach übersättigt, vom Eisenoxydoxydul getrennt, concentrirt, und mit Zink behandelt, um die Salpetersäure in Ammoniak zu verwandeln. Dasselbe wurde abdestillirt, in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und durch Platinchlorid bestimmt.

Aus 100 Theilen des Salzes erhielt ich 10,744 Platin, welche 1,545 Stickstoff oder 5,35 % N_2O_5 entsprechen.

Dieses Resultat, wenn es auch in quantitativer Hinsicht etwas zu niedrig ausfiel, beweist doch, dass das Salz salpetersaures Blei enthält, und dass es ein doppeltes Doppelsalz von Blei-Eisencyanid und Bleinitrat zu gleichen Molekülen ist:

$$\left\{\begin{matrix} 3\,PbCy_2 + Fe_2Cy_6 \\ PbN_2O_6 \end{matrix}\right\} + 12\,aq.$$

	Berechnet:			Gefunden:	
					Schuler
4 Pb	828	52,01		52,14	52,09
2 Fe	112	7,04		7,24	7,17
12 C	144	9,05	19,6 Cy	—	—
12 N	168	10,55			
2 N	28	1,76		1,54	1,70
6 O	96	6,02		—	—
$12H_2O$	216	13,57		12,75	13,56
	1592	100,00			

Wie kommt es nun, dass Gintl für angeblich dieselben Krystalle nur die Zusammensetzung des Blei-Eisencyanids gefunden hat? Hat er solches wirklich erhalten, aber die an Zepharovich übergebenen Krystalle nicht analysirt? Und wie verhält es sich mit den gleichen, angeblich mittelst essigsauren Bleies erhaltenen Krystallen, welche Bleinitrat nicht enthalten konnten?

II. Salz von Wyrouboff.

Schon vor längerer Zeit erhielt Wyrouboff[1]) aus gleichen Theilen Kalium-Eisencyanid und salpetersaurem Blei zuerst das vorige Salz, dem er Gintl's Formel beilegt, und sodann ein neues Salz in braunrothen, zweigliederigen Krystallen. Wie schon bemerkt, fand auch ich dasselbe reichlich in allen späteren Anschüssen der drei Gemische.

Gintl thut dieses Salzes gar keine Erwähnung, was sehr auffallend ist.

Hier ist:

$$a : b : c = 0{,}5812 : 1 : 0{,}541 \text{ (Wyrouboff)}.$$

[1]) Ann. Chim. [5] **10**, (1877). Vergl. mein Handb. **2**, 15.

Beobachtet:

	Wyrouboff	Fock
p:p	119° 40′	119° 39′
o:c	132° 53′	132° 46′
o/2:c	114° 50′	114° 42′
o/2:p	155° 20′	155° 21′

Meine Krystalle sind dick prismatische Combinationen p, b, von den o, o/2 und c in ihren Enden begrenzt.

Dieses Salz ist, wie schon Wyrouboff fand, ein doppeltes Doppelsalz von Kalium-Eisencyanid und 2 Mol. Blei-Eisencyanid, was meine Analysen bestätigen.

Schuler erhielt es gleichfalls, scheint aber Wyrouboff's Arbeit nicht gekannt zu haben.

$$\left\{\begin{array}{c} KCy + Fe_2Cy_6 \\ 2\,(3\,PbCy_2 + Fe_2Cy_6) \end{array}\right\} + 18\,aq.$$

	Berechnet:		Gefunden:			
			Wyrouboff		Schuler	
6 Pb	1242	40,27	40,50	40,02	40,0	40,08
6 Fe	336	10,89	10,22	11,15	11,0	11,35
6 K	234	7,60	8,72	8,71	7,4	—
36 Cy	948	34,74	—	—	—	—
18 H_2O	324	10,50	—	—	10,8	10,93
	3084	100,00				

Schuler hat dieses Salz auch aus dem vorigen durch Kalium-Eisenoxyd oder schwefelsaures Kali erhalten.

Es verliert bei 115° das Wasser, und zersetzt sich in höherer Temperatur, wobei Cyan frei wird.

Herr Dr. Fock hat auch einige Winkel an den zuletzt anschiessenden Krystallen von Kalium-Eisencyanid gemessen.

	Fock	Marignac
p:p	75° 30′	77° 40′
o:o	111° 32′	111° 24′
o:a	115° 40′	115° 54′

Vorherrschend zeigen sie die o und sind nicht selten Zwillinge.

Die Krystalle von salpetersaurem Kali zeichnen sich durch ungewöhnlichen Glanz aus. Derselbe Beobachter fand an ihnen:

p : p	119° 40′	119° 24′	Rammelsberg
2p : 2p	80° 30′	—	
q : b	125° 20′	125° 6′	„
$q_2 : q_2$	71° 10′	—	

Die dem Wyrouboff'schen Satz entsprechende Ammoniumverbindung

$$\left\{\begin{array}{l} 6\,AmCy + Fe_2Cy_6 \\ 2(3\,PbCy_2 + Fe_2Cy_6) \end{array}\right\} + 18\,aq.$$

hat Schuler, wie er sagt, analog dem Kaliumsalze dargestellt, mit welchem sie wahrscheinlich isomorph ist.

Blei-Eisencyanid ist zuerst von Schuler durch Einwirkung von kohlensaurem Blei auf Wasserstoff-Eisencyanid dargestellt worden. Er erhielt durch Verdampfen im Vacuum gelbbraune, im Wasser leicht lösliche Blättchen, die am Licht grünlich werden. Die Analyse ergab

$$(3\,PbCy_2 + Fe_2Cy_6) + 4\,aq.$$

		Berechnet:	Gefunden:
3 Pb	621	55,59	55,71
2 Fe	112	10,02	10,54
12 Cy	312	27,95	—
$4\,H_2O$	72	6,44	6,53
	1117	100,00	

Vermischt man die Lösung dieses oder des Wyrouboff'schen Salzes mit einer solchen von basisch essigsaurem Blei, so entsteht ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag, gemengt mit einem gelblichen Produkt. Durch Abschlämmen und Waschen erhielt Schuler eine Verbindung von constanter Zusammensetzung in schwarzen, würfelähnlichen Krystallen:

$$\left\{\begin{array}{l} 3\,PbCy_2 + Fe_2Cy_6 \\ 3\,PbH_2O_2 \end{array}\right\} + 11\,aq.$$

		Berechnet:	Gefunden:
6 Pb	1242	63,17	63,32
2 Fe	112	5,69	5,87
12 Cy	312	15,87	—
3 O	48	2,44	—
$14\,H_2O$	252	12,83	12,77
	1966	100,00	

Baryum-Eisencyanid.

Dieses Salz ist zuerst von Schuler dargestellt worden, welcher eine Lösung von Baryum-Eisencyanid unter Einleiten von Kohlensäure mit braunem Bleisuperoxyd erhitzte. Er gewann auf diese Art grosse, braunrothe Krystalle, welche an trockener Luft verwittern und sich in Wasser leicht lösen. Am Licht wird es theilweise zu Cyanür. Bei 100° verliert es 21,5 % Wasser. Es ist

$$(3\,BaCy_2 + Fe_2Cy_6) + 20\,aq.$$

		Berechnet:	Gefunden:
3 Ba	411	34,39	34,82
2 Fe	112	9,37	9,77
12 Cy	312	26,12	—
$20\,H_2O$	360	30,12	29,73
	1195	100,00	

Bei 100° entweichen 14 Mol. Wasser.

Ich habe reines Wasserstoff-Eisencyanür in wässriger Lösung mit Barytwasser neutralisirt, und das sich abscheidende krystallinische Baryum-Eisencyanür mit Wasser, unter Zusatz kleiner Mengen Brom, so lange erwärmt, bis es sich zu einer dunklen Flüssigkeit gelöst hatte. Diese Lösung liefert nach dem Verdampfen oder im Exsiccator schwarze, sehr leicht lösliche, leider nicht näher bestimmbare Krystalle, deren Pulver gelbbraun, und deren Lösung dunkelbraun ist.

Ueber Schwefelsäure verlieren sie nichts am Gewicht. Im Luftbade jedoch tritt ein steigender Gewichtsverlust ein, der in einem Versuch bei 170° 18,19 % betrug. Bei dieser Temperatur war die Farbe des Salzes grün, und es fing an, sich zu zersetzen, löste sich auch nicht mehr klar in Wasser.

Die Analyse wurde mit einer unkrystallisirten Probe angestellt.

Da die Atomverhältnisse von Baryum und Eisen nicht = 3 : 2 sind, wie sie im Baryum-Eisencyanid sein müssen, sondern nahe = 5 : 2 sich ergeben, so lag die Vermuthung nahe, dass das Salz neben jenem noch Brombaryum enthalte, was directe Versuche denn auch bestätigt haben.

Zur Bestimmung des Broms wurde die Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt,

und das wasserhelle Filtrat mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber vermischt. Es entstand eine reichliche Fällung von Bromsilber, welches geschmolzen einem Bromgehalt von 17,5 % entsprach.

Die für Baryum, Eisen und Brom erhaltenen Werthe zeigen, dass die schwarzen Krystalle aus einer Verbindung von 1 Mol. Baryum-Eisencyanid und 2 Mol. Brombaryum bestehen und 20 Mol. Wasser enthalten:

$$\left\{\begin{matrix} 3\,BaCy_2 + Fe_2Cy_6 \\ 2\,BaBr_2 \end{matrix}\right\} + 20\ aq.$$

		Berechnet:		Gefunden:
5 Ba	685	38,30		38,53
2 Fe	112	6,27		6,96
12 Cy	312	17,44		—
4 Br	320	17,88		17,50
$20\,H_2O$	360	20,11		—
	1789	100,00		

Wenn der Wasserverlust, wie bemerkt, bei 170° 18,2 % beträgt, so würden bei dieser Temperatur noch 2 Mol. Wasser zurückgehalten sein.

Kochender Alkohol zieht kein Brombaryum aus.

Da bei der Bildung des Salzes je ein Mol. des Doppelcyanids und des Bromids entstehen müssen, so muss die Mutterlauge die Hälfte des ersteren enthalten. Aber diese schwarze dickflüssige Mutterlauge setzt keine Krystalle ab, sie trocknet allmählich zu einer schwarzen Masse ein.

Verbindungen eines Doppelcyanids mit einem Haloidsalz sind schon früher bekannt gewesen. Es darf nur an die von Bunsen beschriebenen schön krystallisirten Salze

$$\left\{\begin{matrix} 4\,AmCy + FeCy_2 \\ 2\,AmCl \end{matrix}\right\} + 3\ aq.$$

und

$$\left\{\begin{matrix} 4\,AmCy + FeCy_2 \\ 2\,AmBr \end{matrix}\right\} + 3\ aq.$$

erinnert werden.

Wasserstoff-Eisencyanid.

Nach Schafarik[1]) vermischt man eine kalt gesättigte Lösung von rothem Blutlaugensalz mit 2—3 Mol. rauchender

[1]) Wien. Acad. 47. Auch dies. Journ. 90, 18.

Chlorwasserstoffsäure, und trocknet die nach einiger Zeit sich abscheidenden braungrünen Krystalle auf einer Thonplatte.

Ein so dargestelltes Präparat erwies sich jedoch nicht allein kaliumhaltig, sondern enthielt auch die Eisencyanidverbindung, da es von Eisenoxydsalzen stark gefällt wurde, und, mit Barytwasser neutralisirt, gelbe Krystalle von (Kalium-)Baryum-Eisencyanür lieferte.

Silber-Eisencyanid.

Es sei hier nur bemerkt, dass der gelbe Niederschlag, auch bei Ueberschuss von $K_8Fe_2Cy_{12}$ gefällt, die kaliumfreie Verbindung ist, da er 59,4 % Ag, 11,22 % Fe und nur 0,5 % K gab. Von verdünnter Salpetersäure wird er nicht angegriffen. Eine Grünfärbung beim Trocknen oder Erhitzen habe ich nicht beobachtet. Bei 180° verlor die lufttrockene Substanz 1,2 %.

Durch Zersetzung mit einer unzureichenden Menge Chlorwasserstoffsäure liefert dieses Salz reines Wasserstoff-Eisencyanid.

Berlin, Mai 1889.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXIX. Zur Kenntniss halogensubstituirter Toluole und Benzoësäuren;

von

C. Willgerodt und H. Salzmann.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ein zweifacher: einmal sollte durch dieselbe der Werth des Eisens als Halogenüberträger für alkylirte Benzole genauer festgestellt werden, und weiter bezweckten wir, die sämmtlichen Chlor-p-bromtoluole und die sich davon ableitenden Chlor-p-brombenzoësäuren darzustellen. — Was nun das Eisen als Halogenüberträger für alkylirte Benzole anbetrifft, so bemerken wir darüber, dass mit demselben so befriedigende Resultate erhalten worden sind, dass wir dasselbe für ähnliche Zwecke empfehlen können. Die Chlor-p-bromtoluole und -Benzoësäuren sind erhalten worden.

Um den Stellungsnachweis des Chlors in den Monochlor-p-bromtoluolen etc. und den dazu gehörigen -Benzoësäuren liefern zu können, sahen wir uns genöthigt, die anfangs für diese Arbeit gesteckten Grenzen zu überschreiten, und das o- und p-Chlortoluol zu bromiren, sowie das o-Bromtoluol zu chloriren und von den erhaltenen Di-halogentoluolen die entsprechenden Benzoësäuren abzuleiten.

I. Ueber Di-halogentoluole und Derivate derselben.

a) Di-halogentoluole.

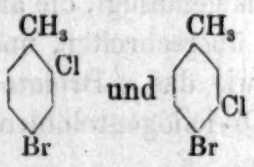
1. Monochlor-p-bromtoluole.

Die Chlorirung von Parabromtoluol erfolgt in Gegenwart metallischen Eisens schnell und leicht. Bald nach Beginn der Chlorentwicklung tritt erhebliche Temperaturerhöhung ein, unter deren Einflusse das p-Bromtoluol schmilzt. Da die Erhitzung im weiteren Verlauf der Chlorirung bis zu einer

theilweisen Verflüchtigung des Reactionsgemisches führt, so empfiehlt sich eine äussere Kühlung mit Wasser, bei deren Anwendung die Gewichtszunahme der gegebenen Substanz ziemlich genau mit dem Gewichte des von derselben einverleibten Chlors übereinstimmt. Man kann sich somit zu jeder Zeit durch Wägung von dem Fortschritte der Chlorirung überzeugen. Bei einer Gewichtszunahme von 20% ist der Process zu sistiren. Das Chlorirungsprodukt ist durch gelöste Eisenverbindungen braun gefärbt, man reinigt dasselbe durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und darauf durch Waschen mit Wasser. Bei der fractionirten Destillation der entwässerten, klaren, farblosen Flüssigkeit geht dieselbe zum grössten Theile zwischen 210°—220° über. Diese Fraction stellt eine farblose, angenehm riechende, ölige Flüssigkeit dar, die noch nicht bei −8° erstarrt. Die von derselben ausgeführten Analysen deuten auf Monochlorbromtoluol.

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,72	40,87 %
H	2,96	2,92 „
Cl+Br	55,88	56,21 „.

Nach der Benzoltheorie müssen die folgenden beiden Monochlor-p-bromtoluole



darzustellen sein; wie wir später beweisen werden, haben sich in der That bei gedachter Chlorirung beide Verbindungen gebildet: sie sind gemischt in dem Oele enthalten.

2. Monobrom-o-chlortoluole.

Das o-Chlortoluol wurde von uns aus dem Grunde monobromirt, um Aufklärung über die Constitution der beiden Chlor-p-bromtoluole zu erhalten. Unter den vier Brom-o-chlortoluolen, welche entstehen können, befindet sich auch das o-Chlor-p-bromtoluol und es war höchst wahrscheinlich, dass sich gerade dieses in hervorragender Menge bei vorstehender Bromirung bildete. Gelang es bei der Oxydation

eines Gemisches von Brom-o-chlortoluolen, entstanden durch Bromirung von o-Chlortoluol, die o-Chlor-p-brombenzoësäure zu isoliren, so wurden damit die beiden Chlor-p-bromtoluole und -Benzoësäuren beleuchtet.

Die Bromirung des Orthochlortoluols wurde gleichfalls unter Anwendung von metallischem Eisen als Halogenüberträger vorgenommen. Die für die Monobromverbindung berechnete Brommenge wurde aus einem Scheidetrichter dem Chlortoluol tropfenweise zugeführt. Die Substitution des Wasserstoffes durch Brom ging schnell und glatt von Statten. Die Reinigung des Reactionsgemisches geschah in der oben beschriebenen Weise. Bei der fractionirten Destillation ging auch hier der grösste Theil bei 210°—220° über. Dies erhaltene Destillat unterschied sich von dem aus einfach chlorirtem Parabromtoluol erhaltenen nur dadurch, dass es unter 0° erstarrt. Die damit ausgeführten Analysen stimmen auf Chlorbromtoluol.

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,87	40,94 %
H	2,92	3,00 „
Cl+Br	56,21	55,88 „.

3. Monochlor-o-bromtoluole.

Parabromtoluol, das annähernd den richtigen Schmelzpunkt hatte, und als rein aus verschiedenen chemischen Fabriken bezogen worden war, lieferte, wenn es nicht durch Schütteln mit Schwefelsäure gereinigt wurde, nach der Chlorirung und der darauf folgenden Oxydation der Monochlor-monobromtoluole 3 Chlorbrombenzoësäuren. Da nur zwei dieser Säuren von dem p-Bromtoluol abstammen können, so lag die Vermuthung nahe, dass das Ausgangsmaterial durch o-Bromtoluol verunreinigt war. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde einestheils das käufliche Parabromtoluol vor der weiteren Verarbeitung mit Schwefelsäure gereinigt und anderntheils das Orthobromtoluol chlorirt und oxydirt. Reines Parabromtoluol chlorirt, liefert, wie bereits oben angegeben, nur zwei Monochlor-p-bromtoluole, die bei der Oxydation in Ortho- und Metachlor-p-brombenzoësäure übergehen.

Bei der Chlorirung des käuflichen Orthobromtoluols nach der gedachten Methode wurde ein Gemisch von 4 Chlorbrom-

toluolen vom Siedep. 210°—220° erhalten, wie dies aus den, durch Oxydation der Halogentoluole erzielten, 4 Chlorbrombenzoësäuren hervorgeht. Zwei der halogenirten Kohlenwasserstoffe deriviren von dem Parabromtoluol, womit die isomere Orthoverbindung verunreinigt war.

4. Monobrom-p-chlortoluole.

Bei dieser Bromirung wurde käufliches Chlortoluol angewandt, ein Gemisch, das aus der Para- und Orthoverbindung besteht. Dieses unreine Material konnten wir für unsere Zwecke mit Aussicht auf Erfolg anwenden, weil wir die aus reinem Orthochlortoluol durch Bromirung entstehenden Verbindungen aus den von uns ausgeführten Versuchen kannten.

Die Bromirung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie sie bei der Verarbeitung des Orthochlortoluols beschrieben ist.

Der von 210°—220° siedende Antheil des Bromirungsprodukts war bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; derselbe enthielt unter anderem auch das Parachlor-orthobromtoluol, das wir darzustellen beabsichtigt hatten.

Um die in diesem Capitel erwähnten Chlor-bromtoluole zu charakterisiren, wurden dieselben sämmtlich oxydirt, zum Theil auch nitrirt und sulfonirt.

b) Dihalogenbenzoësäuren.

Die Oxydation der Chlorbromtoluole erschien nicht nur wegen der entstehenden substituirten Benzoësäuren an sich von Interesse, dieselbe musste vielmehr auch aus dem Grunde ausgeführt werden, um zu beweisen, dass in den öligen, bei 210° bis 220° destillirenden Chlorbromtoluolen isomere Gemische vorliegen, und weiter aus dem Grunde, die Stellung der Halogenatome in den Verbindungen aufzuklären.

1. Oxydation der Chlor-p-bromtoluole.

Versuche, das vorliegende Gemisch durch Kochen mit wässriger Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Chlorbrombenzoësäuren überzuführen, hatten nicht den angestrebten Erfolg. Aus 5 Grm. der halogenirten Kohlenwasser-

stoffe wurden kaum greifbare Mengen einer bei etwa 200° schmelzenden Säure erhalten. — Es hatte somit eine fast vollständige Verbrennung stattgefunden. Ebenso schlecht waren die Ergebnisse derjenigen Oxydationsversuche, bei welchen Chromsäure und Eisessig zur Anwendung gelangten. Besser gelingt die Oxydation bei Verwendung von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung 4:1000. Die Dauer des Processes ist aber eine langwierige: 5 Grm. Chlorbromtoluole mussten, um vollständig in die Säuren übergeführt zu werden, 35 Stunden am Rückflusskühler gekocht werden. Darauf wurde durch Salzsäure aus der filtrirten und eingedampften Flüssigkeit eine reichliche Menge von organischen Säuren ausgefällt. Da diese Methode der Darstellung der Säuren zeitraubend ist und grosse Gefässe erfordert, so wurde endlich an vierter Stelle die Oxydation mit verdünnter 20 procent. Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) versucht. Durch Kochen am Rückflusskühler wirkt dieselbe nur langsam ein; verhältnissmässig schnell geht dagegen die Oxydation vor sich, wenn man sie in zugeschmolzenen Glasröhren bei 150°—200° vornimmt. Bei der grossen Anzahl von Oxydationen, die nach dieser Methode ausgeführt worden sind, konnte constatirt werden, dass die Toluole nach 8—10stündigem Erhitzen mit der 4—5fachen Menge Salpetersäure vollständig in die entsprechenden Benzoësäuren übergeführt werden. Die Ausbeute harmonirt annähernd mit der berechneten Menge. Wenngleich die Bildung erheblicher Mengen von Nitrosäuren nicht beobachtet wurde, so empfiehlt es sich doch, die rohen Halogenbenzoësäuren einige Stunden mit Zinn und Salzsäure zu kochen, um vorhandene Nitrosäuren zu eliminiren, deren Gegenwart nicht allein das Aussehen, sondern auch die Krystallisationsfähigkeit der Baryumsalze der Chlorbrombenzoësäuren beeinträchtigt.

In der Folge wurde die letztbeschriebene Oxydationsmethode ausschliesslich in Anwendung gebracht; die damit erzielten Säuren sind fest, rein weiss, sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, aus dem sie in wohl ausgebildeten Nadeln krystallisiren. Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

	Berechnet für $C_6H_3ClBrCO_2H$:	Gefunden:
C	35,67	35,54 %
H	1,70	1,75 „
Cl+Br	49,04	48,99 „.

Es lagen somit zweifellos Monochlorbrombenzoësäuren vor. Für das Vorhandensein eines Säuregemisches sprachen aber der schwankende Schmelzpunkt, die verschiedenen Krystallformen der Sublimate, und die Zerlegbarkeit des Produktes in 2 Säuren mit Hülfe von Baryumcarbonat.

Das mit Baryumcarbonat ausgekochte Säuregemisch führt zu einem Filtrat, aus dem sich langsam und in geringen Mengen halbkugelige Warzen absetzen, die aus feinen, concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzt sind. Aus Wasser umkrystallisirt, liefern sie wieder und wieder dieselbe Krystallform; aus heissem Alkohol werden dagegen breite Nadeln erhalten, die das Baryumsalz einer Monochlor-brombenzoësäure repräsentiren.

Analyse des wasserfreien Salzes:

	Berechnet für $(C_6H_3ClBrCO_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	22,57	22,50 %.

Das aus Wasser gewonnene Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Durch doppelte Umsetzung wässriger Lösungen dieses Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber wird ein weisser, käsiger Niederschlag hervorgerufen, der in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich ist. Aus der Lösung des Silbersalzes in heissem Wasser krystallisiren beim Erkalten kleinere oder grössere kugelige Gebilde, denen die Formel $C_6H_3ClBrCO_2Ag$ zukommt:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	31,53	31,50 %.

Auch Kupfer- und Eisensalze lassen sich durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz erzielen, da dieselben schwierig im Wasser löslich sind.

Aus allen diesen Salzen wird durch Salzsäure eine Chlorbrombenzoësäure gefällt mit dem constanten Schmelzp. 156°.

Aus den von dem zuerst sich ausscheidenden Baryumsalz der Säure vom Schmelzp. 156° abfiltrirten Mutterlaugen erfolgt

nach längerem Stehen über Schwefelsäure eine weitere Krystallisation in halbkugeligen Gebilden. Dieses Salz löst sich in kochendem 80—90 procent. Alkohol nur schwierig und scheidet sich beim Erkalten wieder in halbkugeligen Warzen daraus ab. Dem vom Wasser befreiten Salze kommt die Formel $(C_6H_3ClBrCO_2)_2Ba$ zu:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	22,57	22,31 %.

Silber-, Kupfer- und Eisensalze wurden, wie oben beschrieben, durch doppelte Umsetzung des Baryumsalzes erhalten. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in schön ausgebildeten, wasserfreien Nadeln der Formel $C_6H_3ClBrCO_2Ag$:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	31,53	31,37 %.

Aus allen diesen Salzen wurde mittelst Salzsäure die Chlorbrombenzoësäure mit dem constanten Schmelzp. 170° erhalten.

Durch die vorstehende Arbeit ist bewiesen worden, dass das beim Chloriren von Parabromtoluol gewonnene Oel vom Siedep. 210°—220° ein Gemisch zweier Monochlor-p-bromtoluole ist. Der überwiegende Theil ist sicherlich flüssig und dieser geht in die bei 170° schmelzende Chlor-brombenzoësäure über. In geringeren Mengen ist daneben ein zweites Chlorbromtoluol vorhanden, das möglicher Weise im reinem Zustande fest ist; diese Verbindung wird charakterisirt und von der vorigen unterschieden durch die davon derivirende, bei 156° schmelzende Carbonsäure, weiter aber auch durch ein Nitroprodukt und die Sulfonsäure, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Eine Trennung der beiden Halogentoluole scheint durch Schütteln derselben mit bestimmten zutreffenden Gewichtsmengen rauchender Schwefelsäure ausführbar zu sein. Das bei dieser Behandlung unverändert bleibende Chlorbromtoluol liefert eine grössere Menge der bei 156° schmelzenden Säure, als das Ausgangsgemisch; während das aus der gebildeten leichtlöslichen Sulfosäure wieder hergestellte Toluol fast reine Chlorbrombenzoësäure vom Schmelzp. 170° liefert.

Eine Beweisführung für die Stellung des Chlors in den

Chlor-p-bromtoluolen und -Benzoësäuren war möglich: 1. Es konnte versucht werden, die Dihalogenbenzoësäuren in Chlorbrombenzole überzuführen, von denen die Meta- und Paraverbindung bekannt sind; 2. konnte dieser Stellungsnachweis höchstwahrscheinlich dadurch geliefert werden, dass Ortho- und Metachlortoluol bromirt und die Chlor-bromprodukte in die Benzoësäuren umgewandelt wurden.

Versuche, die Chlorbrombenzoësäure vom Schmelzp. 170° durch Erhitzen mit Kalk oder Baryumhydroxyd in Chlorbrombenzol überzuführen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Soviel war aber aus denselben zu entnehmen, dass sich der Beweis auf diesem Wege führen lässt, wenn viel Material zur Disposition steht, da ein flüssiges Destillat erhalten wurde, dass den charakteristischen Geruch der Halogenbenzole hatte.

Bei der Oxydation der oben gedachten Monobrom-o-chlortoluole vom Siedep. 210°—220° wurde eine Säure vom Schmelzp. 156° erhalten, wie bald näher beschrieben werden wird. Da diese Säure entsteht aus Chlorbromtoluolen, gewonnen durch Chlorirung von p-Bromtoluol und Bromirung von o-Chlortoluol, so kann ihr nur die Formel $C_6H_3ClBrCO_2H$ (2 4 1) zukommen, es ist die Orthochlor-parabrombenzoësäure. Nach diesem experimentellen Beweise ist es selbstverständlich, dass die bei 170° schmelzende Säure, die bei der Oxydation des chlorirten Parabromtoluols in vorwiegender Menge entsteht, keine andere als die Metachlor-parabrombenzoësäure sein kann.

2. Oxydation der Monobrom-o-Chlortoluole.

Das Resultat dieser Oxydation ist zum Theil bereits soeben mitgetheilt worden; dieselbe wurde auch hier mit 20 procentiger Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von 150°—200° ausgeführt. Die Ausbeute an Halogenbenzoësäuren war eine vorzügliche. Die mit Zinn und Salzsäure gereinigte Säure löst sich beim Kochen mit Baryumcarbonat leicht auf. Aus der erhaltenen Lösung scheiden sich langsam wieder jene zu halbkugeligen, hutpilzähnlichen Warzen vereinigten, nadelförmigen Krystallgebilde ab. Dieselben lösen sich verhältnissmässig leicht in heissem Alkohol, aus dem sie in

breiten Nadeln wieder auskrystallisiren. In der wässrigen Lösung dieses Baryumsalzes wird durch Silbernitrat ein käsiger Niederschlag hervorgerufen, der in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem Wasser löslich ist und daraus in kugeligen, kleinen Warzen sich abscheidet. Das Silbersalz entspricht der Formel $C_6H_3ClBrCO_2Ag$:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	31,53	31,46 %.

Kupfer- und Eisensalze bewirken in den Lösungen des Baryumsalzes fast unlösliche Niederschläge. Da sich aus allen Salzen, die soeben angegeben sind, ein und dieselbe Säure vom Schmelzpunkt 156° mit Salzsäure frei machen lässt, so ist die Identität dieser und der mit ihr vollkommen in allen Punkten harmonirenden, aus chlorirtem p-Bromtoluol hergestellten Chlorbrombenzoësäure erwiesen. Eine Verbrennung der o-Chlor-p-brombenzoësäure lieferte die folgenden Resultate:

	Berechnet:	Gefunden:
C	35,67	35,68 %
H	1,70	1,86 „.

Die von dem Baryumsalz der o-Chlor-p-brombenzoësäure abfiltrirte Mutterlauge ergiebt nach weiterem Eindampfen eine Ausscheidung von wenig ausgebildeten Nadeln, die das mit 1 Mol. Wasser krystallisirende Baryumsalz einer andern Monobrom-o-chlorbenzoësäure repräsentiren.

Das getrocknete Baryumsalz lieferte 22,31 % Ba, statt 22,57 %.

Das Silbersalz ist in kochendem Wasser schwierig, jedoch erheblich leichter löslich als das der vorher beschriebenen Säure; aus erkaltenden Lösängen scheidet es sich in farblosen, weichen, wenig ausgeprägten Nadeln ab. Das trockne Salz entsprach der Formel $C_6H_3ClBrCO_2Ag$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	31,53	31,50 %.

Kupfer- und Eisensalze sind schwer löslich in heissem Wasser und lassen sich leicht aus dem Baryumsalze gewinnen.

Die aus genannten Salzen durch Salzsäure abgeschiedene Säure ist leichter in kochendem Wasser löslich als die bisher beschriebenen Säuren. Unter kochendem Wasser schmilzt sie; der gelöste Theil krystallisirt beim Erkalten in weichen Nadeln

aus. Der Schmelzpunkt dieser Monobrom-o-chlorbenzoësäure liegt bei 132°. Verbrennung der Säure:

	Berechnet für $C_6H_3ClBrCO_2H$:	Gefunden:
C	35,67	35,68 %
H	1,70	1,70 „

Es ist somit mit Sicherheit erwiesen, dass bei der Oxydation bromirter Orthochlortoluole eine zweite Brom-o-chlorbenzoësäure entsteht; beide Säuren dereviren von den ihnen entsprechenden Brom-o-chlortoluolen, die in dem früher erwähnten, bei 210° — 220° siedenden Oele vorliegen. Dem Bromatom der bei 132° schmelzenden Säure kann nur noch die Stellung 3, 5 oder 6 zukommen. Die Frage, welchen Platz dasselbe einnimmt, konnte erst durch Oxydation des monochlorirten Orthobromtoluols beantwortet werden.

3. Oxydation der Monochlor-o-bromtoluole.

Bei der Oxydation des chlorirten, käuflichen Orthobromtoluols liefert die Fraction vom Siedep. 210°—220° vier Monochlormonobrombenzoësäuren von denen zwei vom Ortho-, zwei dagegen vom Parabromtoluol deriviren.

Die Oxydation wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgeführt, und die entstandenen organischen Säuren mit Baryumcarbonat ausgekocht. Aus der heissen, abfiltrirten Lösung krystallisiren zunächst in reichlicher Menge kleine, zierlich geformte, zuweilen astförmig verzweigte Nadeln; es sind dieselben mit denen identisch, die aus ungereinigtem Parabromtoluol gewonnen worden sind. Das wasserfreie Salz löst sich in annähernd 50 Theilen kochendem und 200 Theilen kaltem Wasser auf. Mit Silbersalpeter gewinnt man aus den wässrigen Lösungen dieses Baryumsalzes einen käsigen Niederschlag, der schwerer als alle bisher beschriebenen Silbersalze der Chlorbrombenzoësäuren in kaltem und kochendem Wasser löslich ist. Das vorliegende Silbersalz ist wasserfrei, es krystallisirt in wenig charakteristischen, blättrigen Gebilden.

Bei der Silberbestimmung wurden 31,44 % Ag statt 31,53 % gefunden.

Die Kupfer- und Eisensalze dieser Säure sind in Wasser fast ganz unlöslich. Die Chlorbrombenzoësäure, aus diesen Salzen durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, schmilzt bei

217°; aus heissem Wasser oder verdünntem, heissem Alkohol krystallisirt sie in schön ausgebildeten Nadeln. Diese Säure ist schwerer in Wasser löslich als alle anderen von uns dargestellten Chlorbrombenzoësäuren dieser Gattung. Die Mutterlaugen des obigen Baryumsalzes enthielten nun noch die Baryumsalze dreier anderer Säuren. Zunächst krystallisirte aus denselben das Salz der Orthochlor-p-brombenzoësäure in den bereits bekannten halbkugeligen Warzen. Beim weiteren Eindampfen der Lauge erfolgt eine krystallinische Ausscheidung in weichen, nicht sehr ausgeprägten Nadeln, wie sie bei der Oxydation des bromirten Orthochlortoluols beobachtet worden waren. Nach häufigem Umkrystallisiren ergab die ausgefällte Säure in der That den Schmelzp. 132° und glich in allen ihren Eigenschaften der beschriebenen, aus bromirtem Ortho-chlortoluol erhaltenen Chlorbrombenzoësäure mit dem Schmelzp. 132°. Die somit auf zweifachem Wege erhaltene Säure, dargestellt durch Oxydation bromirten Orthochlortoluols und chlorirten Orthobromtoluols, kann keine andere als die Orthochlor-ortho-brombenzoësäure sein.

Der Rest der Mutterlaugen ergab bei weiterer Concentration, schliesslich beim Stehen über Schwefelsäure, die halbkugeligen Warzen des Baryumsalzes der Metachlorparabrombenzoësäure.

Es erübrigte nun noch, den Stellungsnachweis des Chloratoms der vierten, bei 217° schmelzenden Säure zu erbringen. Da diese Verbindung vom Orthobromtoluol abstammen musste, so konnten für das Chloratom nur noch die Stellen 3, 4 und 5 in Betracht kommen; von denselben hatte 4 von vornherein die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, da ja auch bei der Bromirung von Orthochlortoluol die Stellen 6 und 4 durch Brom besetzt worden waren. Ein Beweis dafür, dass die bei 217° schmelzende Säure die Orthobrom-p-chlorbenzoësäure ist, wurde durch Bromirung von Parachlortoluol und Oxydation der entstehenden Produkte geführt.

4. Oxydation der Monobrom-parachlortoluole.

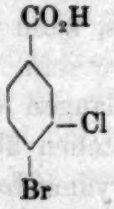
Oxydirt man das bromirte Produkt vom Siedep. 210°—220°, entstanden aus dem käuflichen, die Ortho- und Paraverbindung enthaltenden Chlortoluol mit verdünnter Salpeter-

säure, so gewinnt man neben anderen Säuren auch die bei 217° schmelzende. Alle Eigenschaften dieser Säure, wie auch ihrer Salze stimmen genau mit derjenigen überein, die durch Oxydation des chlorirten Orthobromtoluols erhalten wird: diese beiden Chlorbrombenzoësäuren sind identisch.

Da durch unsre Arbeiten diejenigen Säuren bekannt geworden sind, die vom reinen o-Chlortoluol abstammen, so ist es möglich, den Schluss zu ziehen, dass die hier erhaltene Säure vom Schmelzp. 217° vom p-Chlortoluol derivirt und keine andere als die Orthobrom-parachlorbenzoësäure sein kann.

Uebersicht der von uns dargestellten Monochlormonobrombenzoësäuren und Vergleichung derselben mit seither schon gekannten.

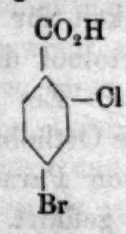
1. Metachlorparabrombenzoësäure:



Schmelzp. 170°. Das Baryumsalz krystallisirt in Warzen, dasselbe ist sehr leicht in Wasser löslich. Das Silbersalz gewinnt man in ausgeprägten Nadeln.

Darstellung der Säure: Oxydation chlorirten p-Bromtoluols.

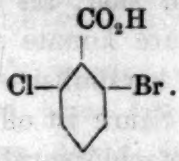
2. Orthochlorparabrombenzoësäure:



Schmelzp. 156°. Das Baryumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser in Warzen; schwieriger in Wasser löslich als 1. Das Silbersalz krystallisirt in kugeligen Warzen.

Darstellung der Säure: Oxydation des chlorirten Parabromtoluols und bromirten Orthochlortoluols.

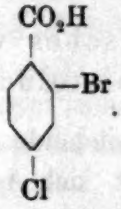
3. **Orthochlor-orthobrombenzoësäure:**



Schmelzp. 132°. Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; dasselbe steht hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser zwischen den entsprechenden Salzen von 1 und 2. Das Silbersalz ist leichter in Wasser löslich als die Silbersalze von 1 und 2.

Darstellung der Säure: Oxydation bromirten Orthochlortoluols und chlorirten Orthobromtoluols.

4. **Parachlororthobrombenzoësäure:**



Schmelzp. 217°. Das Baryumsalz krystallisirt in charakteristischen kleinen Nadeln mit 4 Mol. Wasser; dasselbe ist schwerer löslich als die Baryumsalze der Säuren 1, 2 und 3. Das Silbersalz ist sehr schwer in Wasser löslich.

Darstellung der Säure: Oxydation des chlorirten Orthobromtoluols und bromirten Parachlortoluols.

Von diesen 4 Chlor-brombenzoësäuren sind bereits 3 von Claus und Pfeifer[1]) durch Bromirung der Silbersalze der Chlorbenzoësäuren oder dieser selbst dargestellt. Die eine der Säuren wurde durch Bromirung des Silbersalzes der Orthochlorbenzoësäure erhalten; dieselbe ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt aus demselben in Nadeln, die bei 151° schmelzen. Das Baryumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in aus Nadeln zusammengesetzten Warzen. Diese Säure entspricht hiernach der Orthochlor-parabrombenzoësäure.

Die zweite der 3 Säuren entstand durch directes Bromiren der Metachlorbenzoësäure, sowie der heissen, wässrigen Lösung

[1]) Ber. 5, 656.

des Silbersalzes, sie schied sich in Form von Nadeln ab, die in Wasser schwerer löslich sind, als die der vorigen Säure. Der Schmelzpunkt der Säure konnte nicht constant erhalten werden. Das Baryumsalz krystallisirte mit 2 Mol. Krystallwasser in Warzen. Diese Säure ist offenbar identisch mit der von uns beschriebenen Metachlorparabrombenzoësäure, deren Schmelzp. bei 170° liegt.

Die dritte aus Parachlorbenzoësäure durch Bromirung entstehende Säure ist von den genannten Autoren nicht näher beschrieben worden. Nach unseren Ergebnissen ist es nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe die Parachlor-orthobrombenzoësäure ist.

c) Mononitro-dihalogentoluole.

1. Nitrirung des Gemisches von o- und m-Chlor-p-bromtoluol.

Das von 210°—220° siedende Gemisch von Ortho- und Metachlor-p-bromtoluol löst sich in Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. bei gelindem Erwärmen auf. Aus der in Wasser gegossenen Lösung scheiden sich vorwiegend feste und nur in geringem Maasse flüssige Bestandtheile ab. Die feste Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 61° schmelzen. Die folgende Stickstoffbestimmung beweist, dass der Körper ein Mononitrochlorbromtoluol ist:

	Gefunden:	Berechnet:
N	5,60	5,59 %

Das flüssige, in weit geringerem Maasse entstehende Produkt wird auch nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur nicht fest, es ist ebenfalls ein Mononitrochlorbrombenzol, denn es wurden bei einer Stickstoffbestimmung 5,71% dieses Elementes gefunden. Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass das feste, bei 61° schmelzende Nitroprodukt ein Abkömmling des Metachlor-p-bromtoluols ist; das flüssige dagegen enthält Nitro-o-chlor-p-bromtoluol, das möglicher Weise mit anderen Mononitroverbindungen verunreinigt ist.

2. Nitrirung eines Gemisches von Brom-o-chlortoluolen.

Brom-o-chlortoluole werden mononitrirt, sobald sie in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 durch gelindes Erwärmen aufgelöst werden. Das durch Wasser ausgefällte Produkt lässt sich in einen festen und einen flüssigen Körper zerlegen; beide entstehen in annähernd gleichen Mengen.

Die feste Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich aus demselben in zarten, weichen Nadeln ab, die gereinigt den constanten Schmelzp. 68° besitzen. Nach einer ausgeführten Stickstoffbestimmung repräsentirt der feste Körper Mononitrochlorbromtoluol:

	Gefunden:	Berechnet:
N	5,60	5,59 %.

Die flüssige Verbindung ist mit jener isomer, da sie 5,86% N lieferte. Es sind somit auch bei der Nitrirung der Brom-o-chlortoluole mindestens zwei isomere Nitrobrom-o-chlortoluole erhalten worden. Von diesen ist das feste, bei 68° schmelzende nicht identisch mit dem festen, bei 61° schmelzenden, vom Metachlor-p-bromtoluol abstammenden Produkt.

d) Chlorparabromtoluolsulfonsäuren.

Bei der Darstellung dieser Säuren wurden 20 Grm. des Chlor-p-bromtoluolgemisches mit dem gleichen Gewicht rauchender Schwefelsäure geschüttelt, wodurch 6 Grm. des Chlorbromtoluols aufgenommen wurden. Der verbleibende Rest von 14 Grm. wurde wiederum mit dem gleichen Gewichte rauchender Schwefelsäure geschüttelt, wodurch weitere 6 Grm. in Lösung gebracht wurden. Der flüssige Rest von 8 Grm. wurde oxydirt und lieferte in hervorragenderem Maasse Orthochlor-parabrombenzoësäure neben der Metachlorverbindung.

In der Schwefelsäure waren zwei isomere Sulfonsäuren gelöst. Diejenige Säure, die sich fast ausschliesslich gebildet hatte, löst sich leicht in Wasser, sowie auch in Alkohol; ihr Baryumsalz dagegen ist in beiden Lösungsmitteln schwer löslich. Aus kochendem Wasser scheidet sich dasselbe in Blättchen ab. Analyse dieses Baryumsalzes: Bei 110° entweichen 2 Mol.

Krystallwasser; das restirende wasserfreie Salz lieferte 19,11% Ba, berechnet wurden 19,33%. Neben dieser Sulfosäure, die sich leicht wieder in das flüssige Chlorbromtoluol überführen lässt, wurde in sehr geringer Menge eine zweite Säure erhalten, die in Alkohol und Wasser schwerer löslich ist, deren Baryumsalz sich aber leicht in Wasser auflöst.

II. Trihalogentoluole und -Benzoësäuren.

1. Dichlorparabromtoluol und Dichlorparabrombenzoësäure.

Das Dichlorparabromtoluol wird erhalten, wenn man dem p-Bromtoluol so lange Chlor zuführt, bis das zuerst flüssig gewordene Chlorirungsprodukt in eine feste Masse übergegangen ist. Bei der Fractionirung derselben gewinnt man einen zwischen 240°—250° siedenden, festen Körper, der aus Alkohol in breiten, spiessförmigen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind und einen Schmelzp. von 87° besitzen.

	Ber. für $C_6H_2Cl_2BrCH_3$:	Gefunden:
C	35,00	34,91 %
H	2,08	2,22 „
Cl+Br	62,91	62,64 „

Dichlor-p-bromtoluol löst sich bei gelindem Erwärmen in Salpetersäure (sp. Gew. 1,48) auf und geht in $CH(NO_2)Cl_2Br(CH_3)$ über; denn es wurden für diese Verbindung 5,18% N gefunden und 4,91% berechnet. — Das Mononitrodichlorparabromtoluol krystallisirt aus Alkohol in perlmutterartig glänzenden Blättchen, die bei 106° schmelzen.

Das Dichlorbromtoluol geht bei der Oxydation mit 20 procent. Salpetersäure in Dichlorbrombenzoësäure über. Die zur Reaction zu bringenden Substanzen sind in zugeschmolzenem Rohr auf 200° zu erhitzen. Hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser und Alkohol etc. unterscheidet sich diese Säure kaum von den Monochlorbrombenzoësäuren. Reine, aus Wasser erhaltene Nadeln schmelzen bei 168°. Eine Verbrennung derselben ergab folgende Daten:

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,11	31,03 %
H	1,11	1,13 „.

Das Baryumsalz dieser Säure krystallisirt aus Wasser in langen, schön ausgebildeten, glänzenden Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten; es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

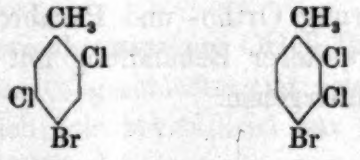
Bei der Baryumbestimmung des wasserfreien Salzes wurden 20,09 % Ba, statt 20,29 % gefunden.

Das Silbersalz, durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz erzeugt, löst sich ebenfalls in kochendem Wasser und krystallisirt in breiten Nadeln, die sich meist rosettenförmig zusammenlagern.

	Gefunden:	Berechnet:
Ag	28,26	28,64 %.

Stellung der Chloratome in dem Dichlorbromtoluol- und der Dichlorbrombenzoësäure.

Da das Dichlor-p-bromtoluol ebensowohl aus o-Chlor-p-bromtoluol als auch aus m-Chlor-p-bromtoluol hervorgeht, so können für dasselbe nur die folgenden beiden Structurformeln in Betracht kommen:



1. 2.

Der Beweis für die Stellung der Chloratome wurde auf zweierlei Art zu führen gesucht: 1. Wir versuchten die Verbindung durch Einwirkung von Methyljodid und Natrium in Gegenwart von Toluol (Aether, Benzol) in Tetramethylbenzol überzuführen. Beim anhaltenden Kochen des Gemisches wurde nur eine höchst geringe Menge eines krystallinischen Körpers erhalten, der bei 76° schmolz. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich symmetrisches Tetramethylbenzol vom Schmp. 79°—80°, und damit wäre dann bewiesen, dass die Stellung der Chloratome 2 und 5 wäre, dass also die Formel 1. die richtige ist. — 2. Versuche, die Dichlorbrombenzoësäure durch Erhitzen

Krystallwasser; das restirende wasserfreie Salz lieferte 19,11% Ba, berechnet wurden 19,33%. Neben dieser Sulfosäure, die sich leicht wieder in das flüssige Chlorbromtoluol überführen lässt, wurde in sehr geringer Menge eine zweite Säure erhalten, die in Alkohol und Wasser schwerer löslich ist, deren Baryumsalz sich aber leicht in Wasser auflöst.

II. Trihalogentoluole und -Benzoësäuren.

1. Dichlorparabromtoluol und Dichlorparabrombenzoësäure.

Das Dichlorparabromtoluol wird erhalten, wenn man dem p-Bromtoluol so lange Chlor zuführt, bis das zuerst flüssig gewordene Chlorirungsprodukt in eine feste Masse übergegangen ist. Bei der Fractionirung derselben gewinnt man einen zwischen 240°—250° siedenden, festen Körper, der aus Alkohol in breiten, spiessförmigen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind und einen Schmelzp. von 87° besitzen.

	Ber. für $C_6H_2Cl_2BrCH_3$:	Gefunden:
C	35,00	34,91 %
H	2,08	2,22 „
Cl+Br	62,91	62,64 „

Dichlor-p-bromtoluol löst sich bei gelindem Erwärmen in Salpetersäure (sp. Gew. 1,48) auf und geht in $CH(NO_2)Cl_2Br(CH_3)$ über; denn es wurden für diese Verbindung 5,18% N gefunden und 4,91% berechnet. — Das Mononitrodichlorparabromtoluol krystallisirt aus Alkohol in perlmutterartig glänzenden Blättchen, die bei 106° schmelzen.

Das Dichlorbromtoluol geht bei der Oxydation mit 20 procent. Salpetersäure in Dichlorbrombenzoësäure über. Die zur Reaction zu bringenden Substanzen sind in zugeschmolzenem Rohr auf 200° zu erhitzen. Hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser und Alkohol etc. unterscheidet sich diese Säure kaum von den Monochlorbrombenzoësäuren. Reine, aus Wasser erhaltene Nadeln schmelzen bei 168°. Eine Verbrennung derselben ergab folgende Daten:

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,11	31,03 %
H	1,11	1,13 „.

Das Baryumsalz dieser Säure krystallisirt aus Wasser in langen, schön ausgebildeten, glänzenden Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten; es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

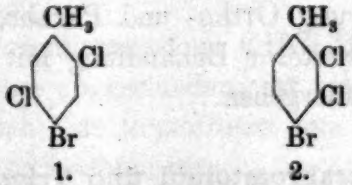
Bei der Baryumbestimmung des wasserfreien Salzes wurden 20,09 % Ba, statt 20,29 % gefunden.

Das Silbersalz, durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz erzeugt, löst sich ebenfalls in kochendem Wasser und krystallisirt in breiten Nadeln, die sich meist rosettenförmig zusammenlagern.

	Gefunden:	Berechnet:
Ag	28,26	28,64 %.

Stellung der Chloratome in dem Dichlorbromtoluol- und der Dichlorbrombenzoësäure.

Da das Dichlor-p-bromtoluol ebensowohl aus o-Chlor-p-bromtoluol als auch aus m-Chlor-p-bromtoluol hervorgeht, so können für dasselbe nur die folgenden beiden Structurformeln in Betracht kommen:



1. 2.

Der Beweis für die Stellung der Chloratome wurde auf zweierlei Art zu führen gesucht: 1. Wir versuchten die Verbindung durch Einwirkung von Methyljodid und Natrium in Gegenwart von Toluol (Aether, Benzol) in Tetramethylbenzol überzuführen. Beim anhaltenden Kochen des Gemisches wurde nur eine höchst geringe Menge eines krystallinischen Körpers erhalten, der bei 76° schmolz. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich symmetrisches Tetramethylbenzol vom Schmp. 79°—80°, und damit wäre dann bewiesen, dass die Stellung der Chloratome 2 und 5 wäre, dass also die Formel 1. die richtige ist. — 2. Versuche, die Dichlorbrombenzoësäure durch Erhitzen

mit verdünnter Schwefelsäure in das bei 38° schmelzende, von Willgerodt dargestellte Bromparadichlorbenzol überzuführen, hatten keinen Erfolg.

2. Dibromorthochlortoluol und Benzoësäure.

Behandelt man Orthochlortoluol mit soviel Brom als erforderlich ist, um dasselbe in Dibromchlortoluol überzuführen, so wird ein festes Produkt erhalten, das bei der fractionirten Destillation zwischen 275°—280° übergeht. Diese gebromte Substanz ist ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in spitzen Nadeln, deren Schmelzpunkt nach der Reinigung bei 100° liegt. — Das Dibromchlorbenzol lieferte beim Analysiren die folgenden Daten:

	Berechnet:	Gefunden:
C	29,53	29,58 %
H	1,76	1,88 „
Cl+Br	68,71	68,33 „ .

Mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr oxydirt, geht es in eine bei 182° schmelzende Dibromorthochlorbenzoësäure mit schwer löslichem Barytsalz über. Die Constitution des Dibrom-o-chlortoluols ersieht man aus der folgenden Formel $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)\overset{2}{Cl}\overset{4}{Br}\overset{6}{Br}$. Dass dem so ist, geht daraus hervor, dass bei der Monobromirung Ortho- und Parabromorthochlortoluol entstehen, die bei weiterer Behandlung mit Brom in ein und dasselbe Dibromid übergehen.

III. Trichlorparabromtoluol und Trichlorparabrombenzoësäure.

Bei längerer Chlorirung von Parabromtoluol geht das feste Dichlorprodukt allmählich in eine, schon bei gelinder Erwärmung sich verflüssigende Masse über, die bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam wieder erstarrt. Das so gewonnene Trichlorparabromtoluol geht bei der Destillation zwischen 265° —275° über; es löst sich leicht in Chloroform, Aether, Benzol und kochendem Alkohol. Aus den erkaltenden oder verdunstenden Lösungen werden immer nur kleine, weiche, nadelförmige Krystalle erhalten, die sich nach dem Trocknen leicht zusammenballen. — Trotz zahlreicher Reinigungsversuche konnte

der Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz nicht mit Sicherheit festgestellt werden; derselbe lag zwischen 55°—60°. Es ist somit ziemlich wahrscheinlich, dass in gedachten Nadeln ein Gemisch isomerer Trichlor-p-bromtoluole vorliegt. Analysen der Substanz:

	Berechnet für $C_6HCl_3BrCH_3$:	Gefunden:
C	30,60	30,81 %
H	1,46	1,47 „
Cl+Br	67,94	67,61 „.

Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure löst sich die Verbindung bald auf und geht in das bei 162° schmelzende, in wohl ausgebildeten Nadeln krystallisirende Nitrotrichlorparabromtoluol über.

Bei der Stickstoffbestimmung dieser Substanz wurden 4,57 % N gefunden, 4,38 % berechnet.

Die Oxydation des Trichlorparabromtoluols mit 20 procent. Salpetersäure vollzieht sich erheblich schwerer, als die der bisher beschriebenen Halogentoluole. Erst durch ein 50 stündiges Erhitzen bei 200°—220° wurde der grösste Theil desselben in die entsprechende Benzoësäure übergeführt. — 30 procent. Salpetersäure konnte zu der Oxydation nicht angewandt werden; dieselbe führte bei einer Temperatur von 200°—250° zu einer vollständigen Verbrennung des halogenirten Kohlenwasserstoffes.

Die Trichlorbrombenzoësäure $CHCl_3BrCO_2H$, aus den Salzen durch Salzsäure abgeschieden, ist sehr schwer in kochendem Wasser löslich; sie krystallisirt aus heissen Lösungen in Nadeln, die bei 152° schmelzen.

Eine Chlorbrombestimmung von dieser Säure lieferte 61,07 % Cl+Br, statt 61,27 %.

Das Baryumsalz der Trichlorbrombenzoësäure krystallisirt in kleinen, zu halbkugeligen Warzen zusammengruppirten Nadeln.

Gefunden wurden für dasselbe 18,28 % Ba, berechnet 18,42 %.

Das Silbersalz wird durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz als käsiger Niederschlag erhalten. Dasselbe ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich daraus in kleinen Nadeln ab.

Das Salz ist wasserfrei; es wurden für dasselbe 26,11 % Ag gefunden, berechnet 26,24 %.

IV. Tetrachlorparabromtoluol und -Benzoësäure.

Als höchstsiedender Antheil des chlorirten Parabromtoluols wird bei 300°—310° ein sehr schwer schmelzbares Produkt erhalten, das sich schwerer als alle bis jetzt von uns in dieser Arbeit beschriebenen Halogentoluole in Alkohol auflöst; aus heissen alkoholischen Lösungen krystallisirt es in langen, feinen Nadeln. In derselben Weise krystallisirt die Verbindung aus Aether, Benzol und Chloroform, worin sie sich aber leichter auflöst. Der Schmelzp. der Nadeln liegt bei 213°.

Bei der Vollanalyse des Tetrachlor-p-bromtoluols wurde

	Berechnet:	Gefunden:
C	27,12	27,18 %
H	1,20	0,97 „
Cl+Br	71,35	71,85 „.

Die Oxydation dieses Pentahalogentoluols vollzieht sich noch viel schwieriger als die der vorhin beschriebenen Tetrahalogenverbindung. Selbst durch ununterbrochenes 50stündiges Erhitzen des Tetrachlorbromtoluols mit 20procent. Salpetersäure bei 200°—220° wurden nur sehr geringe Mengen der entsprechenden Tetrachlor-p-brombenzoësäure erzielt. Wir dürfen somit die Regel aufstellen: Die Oxydation der Halogentoluole mit 20 procent. Salpetersäure wird erschwert durch den Zuwachs der Halogenatome oder auch: die Geschwindigkeit der Oxydation der Halogentoluole mit 20 procent. Salpetersäure verringert sich mit der Zunahme der Halogenatome.

Die Tetrachlorparabrombenzoësäure schmilzt bei 198°, sie ist schwerer in Wasser löslich als alle von uns dargestellten Chlorbrombenzoësäuren.

Bei einer Halogenbestimmung dieser Säure wurden 65,07 % Cl+Br gefunden, berechnet 65,51 %.

Freiburg i. B., März 1889.

XXX. Zur Kenntniss der Brom-Toluylsäuren[1]);

von

Ad. Claus und H. Kunath.

Von den 10 aus der Theorie sich ableitenden isomeren Monobrom-Methylbenzoësäuren sind mit Sicherheit bis jetzt eigentlich nur 3, höchstens 4 bekannt, nämlich etwa:

Die (3) Brom- (4) Methyl-
„ (6) Brom- (2) Methyl-
„ (2) Brom- (3) Methyl-
und die (4) Brom- (3) Methyl- } Benzoësäure.

Ueber die andern liegen zum Theil noch gar keine, zum Theil ungenaue oder sich widersprechende Angaben vor.

Wir haben zunächst die bis jetzt noch fehlende zweite Brom-p-Toluylsäure und zwei der noch zweifelhaften Monobromderivate der o-Toluylsäure auf synthetischem Wege nach der Sandmeyer'schen Methode dargestellt und untersucht. Ueber die übrigen Bromtoluylsäuren soll in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

(2) Brom- (4) Methyl-Benzoësäure: Orthobromparatoluylsäure.

Unter diesem Namen ist von Kelbe und Koschnitzky[2]) eine Säure beschrieben worden, von der schon von Claus und Christ[3]) nachgewiesen ist, dass sie ihrer Entstehung nach (aus Bromcymol) nicht wohl dieser Structur entsprechen kann, sondern eher eine unreine m-Brom-p-Toluylsäure sein dürfte. Unsere Untersuchungen haben dieses direct bestätigt, insofern wir für die (2) Brom-p-toluylsäure den Schmelzpunkt 140° gefunden haben, während der von Kelbe und Koschnitzky für ihre Säure gefundene Schmelzpunkt 196° nur 8° niedriger, als der der (3) Brom-p-toluylsäure liegt.

Das zu unseren Versuchen nöthige (2) Brom- (4) Methyl-

---

[1]) Ausführlichere Angaben siehe: Kunath, Inaug. Dissertation, Freiburg i. B. 1888.

[2]) Ber. 19, 1731. [3]) Das. S. 2165.

Anilin — gewöhnlich als m-Brom-p-toluidin bezeichnet — war durch Bromiren des Acetparatoluids nach der Vorschrift von Wroblewsky[1]) dargestellt und siedete constant bei 240°. Die Ueberführung dieses Amids in das Nitril geschah unter Anwendung der schon wiederholt beschriebenen Vorsichtsmassregeln. Ausbeute an Nitril bis zu 32 % des in Reaction gebrachten Amins.

Das (2) Brom- (4) Methyl-Benzonitril:

$$C_6H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{B}r . \overset{1}{C}N$$

krystallisirt in flachen, farblosen Nadeln, die bei 47° (uncorr.) schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und auf diese Weise aus dem rohen Reactionsprodukt leicht rein zu erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,98	48,65 %
H	3,06	3,26 „
Br	40,82	41,07 „
N	7,15	7,40 „.

Die Verseifung des Nitrils geht mit Kalilauge schnell und ziemlich glatt vor sich und ist in diesem Fall der Zersetzung mit Schwefelsäure vorzuziehen.

Die o-Brom-p-Toluylsäure: $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{2}{B}r . \overset{1}{C}O_2H$ krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung, wie aus Alkohol in feinen, schneeweissen Nadeln, die bei 140° (uncorr.) schmelzen. Aus ätherischer Lösung hinterbleibt sie als Krystallkruste, in kaltem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,65	44,28 %
H	3,25	3,65 „
Br	37,2	36,7 „.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Kaliumsalz: $C_6H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{B}r . \overset{1}{C}O_2K + 4H_2O$ ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig in kleinen, aus Nadeln gebildeten warzenförmigen Aggregaten.

---

[1]) Ann. Chem. 168, 153.

	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	22,15	21,74 %.

Das Natriumsalz: $C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{B}r.\overset{1}{C}O_2Na + 3H_2O$ krystallisirt ebenfalls in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$	18,55	18,95 %
Na	9,59	9,78 „.

Das Calciumsalz: $(C_8H_6BrO_2)_2.Ca + 2H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet kleine, farblose Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	7,14	7,64 %.

Das Baryumsalz: $(C_8H_6BrO_2)_2.Ba + 6H_2O$ bildet beim Eindunsten seiner Lösung aus kleinen Blättchen bestehende Krusten, die in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
$6H_2O$	16,05	16,01 %
Ba	24,25	24,51 „.

Das Silbersalz und das Bleisalz bilden weisse Niederschläge, das Kupfersalz einen hellblauen Niederschlag: Alle drei in Wasser kaum löslich.

(2) Brom- (4) Methyl-Benzoylchlorid hinterbleibt beim Verdunsten der Chloroformlösung in aus feinen Nadeln bestehenden Krusten, die bei 120° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Br+Cl	51,67	51,26 %.

Das Amid: $C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{B}r.\overset{1}{C}O.NH_2$, aus der ätherischen Lösung des Chlorids durch Ammoniakgas erhalten, sublimirt in feinen, weissen Nadeln, die bei 137° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,54	6,90 %.

Da die (3) Brom-p-toluylsäure synthetisch aus dem entsprechenden Toluidin noch nicht dargestellt, auch ihr Nitril noch nicht bekannt ist, so haben wir auch diese Reaction ausgeführt.

Das m-Brom-p-tolunitril: $C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{3}{B}r.\overset{1}{C}N$, aus dem (3) Brom- (4) Methyl-Anilin auf die gewöhnliche Weise

in befriedigender Ausbeute erhalten, krystallisirt aus Alkohol und Aether in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 44° schmelzen. Durch Verseifen mit Kali entsteht daraus:

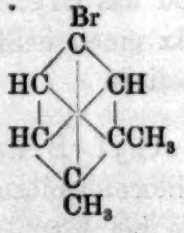
m-Brom-p-methylbenzoësäure: $C_6H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{3}{B}r.\overset{1}{C}O_2H$, die aus heissem Wasser in kleinen, bei 204° schmelzenden Nadeln[1]) krystallisirt.

---

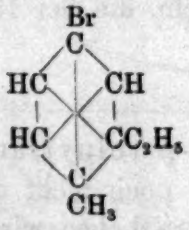
a-m-Brom-o-toluylsäure: $C_6H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{5}{B}r.\overset{1}{C}O_2H$.

Unter dieser Bezeichnung ist von Jacobson[2]) eine durch Oxydation des (4) Brom-o-xylols erhaltene Säure mit dem Schmelzpunkt 174°—176° angegeben, während Claus[3]) und Pieszcek die gleiche Constitution für die von ihnen aus dem (4) Brom- (2) äthyltoluol durch Oxydation dargestellte Säure in Anspruch nehmen, deren Schmelzpunkt 118° ist.

Wie man leicht sieht, können aus dem Brom-o-xylol folgender Structur, wie es nachgewiesener Massen beim Bromiren des o-Xylols entsteht:



die beiden Brom-o-toluylsäuren: $C_6H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{B}r.\overset{1}{C}O_2H$ und: $C_6H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{5}{B}r.\overset{1}{C}O_2H$, gebildet werden, je nachdem der eine oder der andere Methylrest der Oxydation anheim fällt! Aus dem Bromprodukt des o-Aethyltoluols der Structur:



kann dagegen, weil in ihm das Aethyl zur Carboxylgruppe oxydirt werden muss, nur die eine Brom-o-toluylsäure:

---

[1]) Ber. 21, 225. [2]) Das. 17, 2375. [3]) Das. 19, 3088.

$C_6H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{5}{Br}.\overset{1}{C}O_2H$ entstehen. Da die aus der Oxydation der beiden Verbindungen hervorgehenden Produkte nun aber notorisch verschieden sind, so ergiebt sich logischerweise von selbst für die von Jacobson beschriebene[1]) Säure nicht die von ihm beanspruchte Constitution, sondern die Structur: $C_6H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{Br}.\overset{1}{C}O_2H$. Dass dem in der That so ist, wird durch die folgenden synthetischen Darstellungen der beiden Säuren über jeden Zweifel bewiesen.

Das aus dem entsprechenden Brom-o-toluidin dargestellte:

a-m-Brom-o-tolunitril: $C_6H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{5}{Br}.\overset{1}{C}N$,

bildet, aus Alkohol und Aether krystallisirt, lange, farblose Nadeln, welche bei 42° schmelzen. In Wasser sind sie unlöslich; dagegen destillirt die Verbindung leicht mit Wasserdämpfen und kann auf diese Weise am bequemsten rein erhalten werden. Die Ausbeute an reinem Nitril beim Arbeiten nach der gewöhnlichen Vorschrift betrug über 40 % vom in die Reaction eingeführten Bromtoluidin. Durch zweistündiges Kochen des Nitrils mit dem doppelten der berechneten Menge Kalihydrat am Rückflusskühler erfolgt die Verseifung quantitativ, und die so erhaltene

(5) Brom-2-Methyl-Benzoësäure wird nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vollkommen farblos und rein mit dem Schmelzpunkt 118° — also genau übereinstimmend mit den Angaben von Claus und Pieszcek über die aus (4) Bromäthyltoluol dargestellte Säure — erhalten. In Alkohol, Aether etc. leicht löslich, ebenso in heissem Wasser, ist sie in kaltem Wasser kaum löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,65	44,31 %
H	3,25	3,54 „
Br	37,20	37,40 „.

[1]) Uebrigens halte ich es für mehr als wahrscheinlich, dass bei der Oxydation des Brom-o-Xylols beide Säuren neben einander gebildet werden. In anderen analogen Fällen, in denen es sich um die Oxydation von einem unter mehreren verschiedenständigen Methylresten handelte, habe ich die Erfahrung gemacht, dass meta- und para-ständige Methylreste etwa gleich leicht der Oxydation zugänglich sind! — Ich lasse eben die Oxydationsversuche mit (4) Chlor-o-Xylol ausführen.

Von den Salzen der a-m-Brom-o-toluylsäure sind die mit den Alkalimetallen in kaltem Wasser nicht so sehr leicht löslich und krystallisiren aus der heissen wässrigen Lösung in feinen, farblosen Nädelchen; Baryum- und Calcium-Salz sind noch schwerer löslich und schiessen aus den heissen Lösungen in langen, weissen Nadeln an. Silber- und Blei-Salz bilden weisse, das Kupfersalz einen grünen Niederschlag, die sämmtlich in Wasser unlöslich sind. Die genauere Untersuchung dieser Salze ist noch nicht beendigt.

---

p-Brom-o-Methyl-Benzoësäure: $C_6H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{B}r.\overset{1}{C}O_2H$.

Es ist diese Säure schon früher von Nourisson[1]) auf synthetischem Wege mittelst der Sandmeyer'schen Reaction aus p-Brom-o-toluidin dargestellt; da aus der kurzen Beschreibung, wie sie Nourisson gegeben hat, jedoch die Identität der von Jacobson[2]) beschriebenen Säure nicht herzuleiten ist, so schien es uns nöthig, die synthetische Darstellung zu wiederholen. Dabei fanden wir alle Angaben Nourisson's genau bestätigt.

Das Nitril: $C_6H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{B}r.\overset{1}{C}N$, bildet lange, farblose Nadeln, die bei 70° schmelzen.

Die p-Brom-o-toluylsäure krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem sie nicht sehr löslich ist, in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 187°.

Das Kalksalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln und prismatischen Säulchen, die, wie auch von Jacobson für ein von ihm dargestelltes Kalksalz angegeben ist, 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Zur sicheren Feststellung der Identität lasse ich eben auch die Säure aus Brom-o-xylol in grösserer Menge darstellen.

---

[1]) Ber 20, 1016.
[2]) Das. 17, 2375.

XXXI. Ueber die Chlor-p-toluylsäuren;

von

Ad. Claus und Nils Davidsen.

Die (2) Chlor-(4)methylbenzoësäure ist unseres Wissens bis jetzt in unserer Literatur nur einmal erwähnt — und zwar von Fileti und Crosa[1]), welche diese Säure bei der Oxydation von aus Thymol derivirendem Chlorcymol mit Salpetersäure als Nebenprodukt neben Chlorcuminsäure erhalten zu haben angeben: Allerdings ist ausser einer Elementaranalyse über diese Säure nichts weiter als der Schmelzp. 149°—150° mitgetheilt, so dass eine Vergleichung resp. Identificirung derselben mit der auf einem anderen, jeden Zweifel ausschliessenden Wege dargestellten o-Chlor-p-toluylsäure wünschenswerth erscheinen musste, um so mehr als die gleichzeitige Entstehung von Chlortoluylsäure und Chlorcuminsäure bei der Oxydation eines einheitlichen Chlorcymols immerhin einen Vorgang repräsentirt, wie er bis jetzt bei derartigen Oxydationsprocessen noch nicht constatirt worden ist. — Da wir nun für eine andere Untersuchung grösserer Mengen von o-Chlor-p-methylbenzoësäure benöthigten, so sahen wir uns nach einer sicheren und ergiebigen Methode zur Darstellung dieser Säure um, und haben dieselbe leicht in der Anwendung der Sandmeyer'schen Reaction auf das entsprechende Chlortoluidin gefunden.

o-Chlor-p-methylbenzonitril: $\overset{4}{C}H_3.C_6H_3\overset{2}{Cl}.\overset{1}{C}N$, wird aus o-Chlor-p-toluidin beim Verfahren nach der gewöhnlichen Vorschrift — man wendet bei der Schwerlöslichkeit der Base vortheilhaft eine reichliche Menge rauchende Salzsäure (etwa das doppelte Gewicht der Base) und dem entsprechend eine grössere Menge Kupfercyanür an — in guter Ausbeute (75% der theoretischen) erhalten. Das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Rohprodukt zunächst als ein gelbes Oel, welches bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, erhaltene Nitril wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist

[1]) Gazz. chim. 16, 269.

gereinigt; es bildet farblose Blättchen oder flache Nadeln, welche bei 61°—62° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich; sublimirt leicht in Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,27	9,5 %.

Die Verseifung des Nitrils zur Säure gelingt am besten und quantitativ durch Kochen mit Kalilauge; und zwar ist dabei zu bemerken, dass, wenn man nach 1—2 stündigem Kochen die Einwirkung unterbricht, aus der erkaltenden Flüssigkeit sich reichliche Mengen des weiter unten beschriebenen Amids in schönen Krystallen ausscheiden. Durch fortgesetztes Kochen wird, wie gesagt, die

o-Chlor-p-toluylsäure: $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3\overset{2}{Cl} . \overset{1}{C}O_2H$, in quantitativer Ausbeute erhalten. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser besser löslich, löst sie sich leicht in heissem Benzol, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. und wird am besten aus heissem Weingeist umkrystallisirt: Man erhält sie so in farblosen Nadeln, die sich gern zu runden, kugeligen Aggregaten gruppiren; auch aus heissem Wasser, oder aus heissem Benzol krystallisirt sie in Nadeln und ebenso sublimirt sie leicht zu schönen glänzenden Nadeln. Für die mehrfach umkrystallisirte, vollkommen reine Säure wurde der Schmelzpunkt zu 155°—155,5° (uncorr.) bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,33	56,30 %
H	4,12	4,43 „.

So weit diese Befunde zu schliessen gestatten, liegt kein Grund vor, an der Identität dieser und der von Fileti und Crosa aus dem Chlorcymol erhaltenen Säure zu zweifeln. Zur Grundlage für einen eingehenderen Vergleich mögen die folgenden, zunächst mit unserer Säure dargestellten Derivate dienen.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser und auch in Alkohol ausserordentlich leicht löslich; in deutlichen Krystallen erhält man sie nur, wenn die ziemlich concentrirten alkoholischen Lösungen mit Aether überschichtet stehen gelassen werden, so dass der letztere langsam in die Lösung diffundirt.

Das Ammoniumsalz bildet so kleine, derbe, körnige, weisse Krystalle; beim Eintrocknen seiner wässrigen Lösung im Exsiccator hinterbleibt es als strahlig-krystallinische Masse und beim Erhitzen verliert es Ammoniak.

Das Kaliumsalz wird auf die oben beschriebene Weise in Form von farblosen, kleinen Säulchen erhalten, die meist von einem Punkt aus fächerförmig gruppirt sind.

Das o-chlor-p-toluylsaure Natrium, durch Aether aus etwas Wasser haltender Alkohollösung gefällt, bildet aus weissen, ziemlich dicken Platten oder Körnern bestehende Krystallkrusten, welche $1H_2O$ enthalten, also folgender Formel entsprechen:

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3\overset{2}{Cl} . \overset{1}{C}O_2Na + H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,56	8,53 %
Na [1])	11,93	12,08 „.

Das Calciumsalz krystallisirt aus der heissen, genügend concentrirten wässrigen Lösung in undurchsichtigen, weissen Prismen, deren Zusammensetzung der Formel entspricht:

$$(\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3\overset{2}{Cl} . \overset{1}{C}O_2)_2 . Ca + 2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,68	8,23 %
Ca [1])	10,56	10,74 „.

Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich, man erhält es am besten aus der heissen wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol in schönen farblosen, säulenförmigen Nadeln von der Zusammensetzung:

$$(\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3\overset{2}{Cl} . \overset{1}{C}O_2)_2 . Ba + 5H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	15,9	16,23 %
Ba [1])	28,81	29,03 „

Das Silbersalz: $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3\overset{2}{Cl} . CO_2Ag$, fällt aus den concentrirten Lösungen der neutralen Salze auf Zusatz von Silbernitrat als schwerer, weisser Niederschlag, welcher in Alkohol und in kaltem Wasser nur wenig löslich ist. In heissem Wasser

[1]) Für das entwässerte Salz.

ist das ziemlich beständige Salz leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in silberglänzenden, schönen Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten und sich im trocknen Zustand auch am Licht nur wenig und sehr langsam färben.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	38,91	38,75 %.

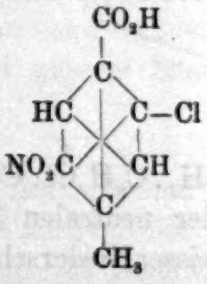
Das o-Chlor-p-methylbenzamid:

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3\overset{2}{Cl} . \overset{1}{C}O . NH_2,$$

wird auf die Eingangs beschriebene Weise beim Verseifen des Nitrils mit Kalihydrat in reichlicher Menge erhalten, wenn man das Kochen der Reactionsflüssigkeit nach 1—2 Stunden unterbricht. Das auch in kochendem Wasser nicht besonders leicht lösliche Amid hat sich dann in weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Massen abgeschieden. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in glasglänzenden, schönen, säulenförmigen Nadeln, welche bei 182° (uncorr.) schmelzen. — Mit Wasser kann es Stunden lang gekocht werden, ohne in wesentlichen Mengen in das Ammoniumsalz der Chlortoluylsäure übergeführt zu werden.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure, wie von Salpeterschwefelsäure wird die (2) Chlor-p-toluylsäure leicht nitrirt. Man erhält dabei, wie es scheint, je nach Umständen zwei verschiedene Mononitro-Derivate und ein Dinitro-Derivat. Ausserdem scheint aber auch eine weitergehende Zersetzung bei dieser Reaction leicht zu erfolgen. — Von den Mononitroderivaten haben wir bis jetzt erst eines näher studirt, welches offenbar die

a-m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure der Structur:



ist. Dieselbe wird in genügender Ausbeute am einfachsten durch Auflösen der o-Chlor-p-toluylsäure in rauchender Sal-

petersäure (1,5 spec. Gew.) erhalten. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich die neue Säure in fast reinem Zustand abgeschieden, so dass sie nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Weingeist vollkommen rein vom constanten Schmelzp. 180° (uncorr.) erhalten wird.

Sie krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem sie jedoch im Ganzen schwer löslich ist, in farblosen, kleinen, dünnen Krystallblättchen, während sie aus der alkoholischen Lösung beim langsamen Eindunsten in grossen, schön ausgebildeten, harten, glasglänzenden, platten Prismen, ebenfalls farblos, anschiesst. Beim Erkalten der heissen, concentrirten alkoholischen Lösung entstehen concentrische Gruppen von Säulen und Nadeln, die aber nachher in der anderen Form aufzugehen scheinen. Diese eigenthümlichen Formverhältnisse werden eben genauer studirt.

Ebenso müssen weitere Untersuchungen ergeben, ob diese Säure identisch ist mit der, von Fileti und Crosa[1]) bei der Oxydation des Chlorcymols durch eine als Nebenreaction erfolgte Nitrirung erhaltenen, Nitrochlortoluylsäure, für welche sie die oben gegebene Formel in Anspruch nehmen und den Schmelzpunkt zu 180°—190° angeben. Auch die ihrerseits beschriebene Form von abgeplatteten Nadeln würde für die Identität mit unserer Säure gedeutet werden können. Endlich geben Fileti und Crosa für das Barytsalz einen Gehalt von $3^1/_2 H_2O$ an, wir haben in dem Barytsalz unserer Säure, das aus Wasser in dünnen, seideglänzenden, zu einem weissen Filz beim Trocknen sich zusammenlegenden Nadeln krystallisirt, den Wassergehalt zu $3H_2O$ bestimmt, entsprechend der Formel:

$$(\overset{4}{C}H_3 . C_6H_2\overset{2}{Cl} . \overset{5}{N}O_2 . \overset{1}{C}O_2)_2 . Ba + 3H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,71	8,94 %
Ba	24,2	24,06 „ .

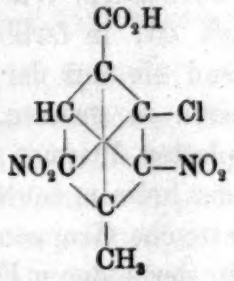
Das Ammoniumsalz bildet prachtvolle, lange, farblose Krystallnadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Ausser dieser (5)Nitro(2)chlor(4)toluylsäure, deren Unter-

[1]) Ber. 22, Ref. 236.

suchung wir fortsetzen[1]), scheint noch, wie gesagt, eine zweite Mononitrosäure beim Nitriren der o-Chlortoluylsäure zu entstehen, jedoch nur in sehr geringer Menge, so dass wir sichere Angaben über dieselbe noch nicht zu machen vermögen. — Dagegen haben wir eine

Dinitro-o-chlor-p-toluylsäure, offenbar der Structur:



rein dargestellt und sicher definirt. Dieselbe ist auch in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, kleinen Nadeln, die bei 233° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,17	11,25 %
Cl	13,61	13,28 „ .

Von dieser Säure ist das Barytsalz charakteristisch, denn dasselbe krystallisirt in prachtvollen, grossen, glasglänzenden Prismen und Säulen, welche 1 Mol. Wasser enthalten, entsprechend der Formel:

$$(\overset{4}{C}H_3 . C_6H . (\overset{3.5}{N}O_2)_2 . \overset{2}{C}l . \overset{1}{C}O_2)_2 . Ba + H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,76	2,7 %
Ba	20,90	20,89 „ .

Auch die Untersuchung dieser Säure, die auch durch weiteres Nitriren der bei 180° schmelzenden Mononitrochlortoluylsäure erhalten wird, setzen wir fort.

Auch die m-Chlor-p-methylbenzoësäure, deren wir für eine andere Untersuchung in grösserer Menge benöthigten,

---

[1]) Vor Allem soll sofort das Magnesiumsalz, für welches, wie wir aus dem uns soeben zugekommenen Heft der Ber. (Ref. 226) ersehen, Fileti und Crosa $8H_2O$ angeben, dargestellt und untersucht werden.

haben wir mit günstigem Erfolg aus dem m-Chlor-p-methylanilin mittelst der Sandmeyer'schen Methode dargestellt.

Das bis jetzt noch nicht bekannte

m-Chlor-p-tolunitril: $\overset{4}{C}H_3.C_6H_3\overset{3}{Cl}.\overset{1}{C}N$, wird nach dem oft beschriebenen Verfahren ohne Schwierigkeit in Ausbeute von 90% erhalten. Die durch Destillation leicht rein und farblos zu erhaltende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Säulchen oder Nadeln und sublimirt schön in denselben Formen. Der Schmelzpunkt ist 48°—48,5° (uncorr.). Eine Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,27	9,47 %.

Kocht man das Nitril mit Kalilauge, so haben sich nach etwa einer Stunde beträchtliche Mengen von

m-Chlor-p-toluylamid: $\overset{4}{C}H_3.C_6H_3\overset{3}{Cl}.\overset{1}{C}ONH_2$, gebildet, die sich als in heissem Wasser nur wenig, in kaltem kaum löslich, leicht rein erhalten lassen. — Dieses Amid, das wir übrigens auch aus dem weiter unten beschriebenen Ester durch Umsetzung mit Ammoniak dargestellt haben, krystallisirt gut aus heissem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in schönen glänzenden Blättchen; auch aus heissem Wasser erhält man es beim recht langsamen Abkühlen in prachtvollen, silberglänzenden Blättchen, die sich beim Trocknen zu papierartigen Blättern von prächtigem Perlmutterglanz zusammenpressen; ähnlich, jedoch mehr in langgestreckter Form von platten Nadeln krystallisirt die Verbindung beim Sublimiren.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,27	8,57 %.

Durch Kochen mit Wasser wird das Amid nur sehr langsam in das Ammoniumsalz übergeführt; auch mit Kalilauge muss es schon mehrere Stunden gekocht werden, um vollständig zu

m-Chlor-p-toluylsäure umgesetzt zu werden. In Betreff der Eigenschaften dieser Säure haben wir den vorliegenden Angaben nichts hinzuzufügen; nur fanden wir den Schmelzpunkt unserer ganz reinen Säure zu 199° (uncorr.), während er zu 195° (uncorr.) angegeben ist.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,78	56,33 %
H	4,12	4,27 „
Cl	20,80	20,89 „.

Von noch unbekannten Derivaten haben wir dargestellt den Aethylester: $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3\overset{3}{Cl} . \overset{1}{C}O_2C_2H_5$, welcher eine obstähnlich riechende Flüssigkeit ist, und bei 149°—150° (uncorr.) siedet.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,46	60,35 %
H	5,58	5,56 „
Ce	17,87	17,83 „.

Ueber die Nitrirungsprodukte dieser m-Chlor-p toluylsäure werden wir in einer späteren Mittheilung berichten.

XXXII. Ueber Diphenoltrichloräthan und p-Dioxystilben;

von

K. Elbs und O. Hoermann.

Nachdem einmal gefunden war, dass Diphenyltrichloräthan und eine Anzahl seiner Homologen bei der Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak in Stilbene übergehen[1]), stand zu vermuthen, dass diese eigenthümliche molekulare Umlagerung sich auch auf die Substitutionsprodukte des Diphenyltrichloräthers erstrecke.

Es ist dies wirklich der Fall, das Diphenoltrichloräthan; $(C_6H_4 . OH)_2CH . CCl_3$, wird beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub leicht zu einem Dioxydiphenyläthylen reducirt[2]) dieses entspricht aber nicht der Formel $(C_6H_4 . OH)_2C{=}CH_2$, sondern $HO\overset{(4)}{.}C_6H_4 . CH\overset{(1)}{=}CH\overset{(1)}{.}C_6H_4 . OH\overset{(4)}{}$, ist also ein Stilbenderivat und zwar p-Dioxystilben, wie im Folgenden bewiesen wird.

---

[1]) K. Elbs u. H. Förster, dies. Journ. [2] 39, 298.

[2]) Ter Meer, Ber. 7, 1201.

Ter Meer, dessen Angaben wir durchweg bestätigen können, vermochte unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen das Dioxydiphenyläthylen nicht zu oxydiren; die Oxydation gelingt jedoch, wenn man vom Diacetylderivat ausgeht und dasselbe mit einer durch Zusatz von Essigsäure stets sauer gehaltenen Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat kocht. Das Oxydationsprodukt, zuerst durch Ueberführung in das Natriumsalz und Ausfällen mit Salzsäure, dann durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt, schmilzt bei 209° und giebt, mit Ammoniak neutralisirt, mit Eisenchlorid einen gelben, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, besteht also aus p-Oxybenzoësäure. Es wurde noch das charakteristische, in silberglänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen krystallisirende Bleisalz dargestellt und analysirt.

	Gefunden:	Ber. f. $(HO.C_6H_4.COO)_2Pb+2H_2O$:
Krystallwasser	6,7	6,9 %
Pb	42,4	42,9 „.

Für asymm. Dioxyphenyläthylen, $\begin{matrix} HO.C_6H_4 \\ HO.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C=CH_2$, war als Oxydationsprodukt Dioxybenzophenon $\begin{matrix} HO.C_6H_4 \\ HO.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$ zu erwarten; davon fand sich keine Spur; bei tiefergehender Einwirkung konnte daraus wohl Oxybenzoësäure entstehen und zwar 1 Mol., also aus 1 Mol. Dioxydiphenyläthylen 1 Mol. Oxybenzoësäure; 1 Mol. Dioxystilben:

$$HO.C_6H_4.CH=CH.C_6H_4.OH,$$

musste 2 Mol. Oxybenzoësäure liefern.

Ein quantitativer Oxydationsversuch hatte folgendes Ergebniss:

Aus 6,0 Grm. Diacetylderivat, entsprechend 4,29 Grm. Dioxystilben, wurden 3,3 Grm. p-Oxybenzoësäure erhalten; es berechnen sich bei theoretischer Ausbeute für 1 Mol. 2,79, für 2 Mol. 5,58 Grm. Trotz der unvermeidlichen Verluste waren also auf 1 Mol. Dioxydiphenyläthylen beträchtlich mehr als 1 Mol. Oxybenzoësäure gewonnen worden, es musste die symmetrische, nicht die asymmetrische Verbindung vorliegen; ferner war, da ausschliesslich p-Oxybenzoësäure auftrat, die

p-Stellung für die beiden Hydroxyle des Dioxystilbens und damit wohl auch für die des Dioxydiphenyltrichloräthans nachgewiesen.

Weil übrigens die Deutung eines solchen Oxydationsvorganges nicht vollkommen einwurfsfrei ist, haben wir es nicht für überflüssig gehalten, den Nachweis der Structur des p-Dioxystilbens noch auf einem andern Wege zu führen. Wir stellten aus p-Nitrobenzylchlorid p-Dinitrostilben dar, reducirten dasselbe zu p-Diamidostilben und ersetzten die beiden Amidogruppen dieses Körpers durch 2 Hydroxyle, indem wir diazotirten und mit Wasser kochten. Wenn auch weder die Diazotirung noch das Umkochen mit Wasser glatt verlaufen, so erhielten wir doch leicht eine zum Vergleiche genügende Menge an p-Dioxystilben. Der Schmelzp. (280°) stimmte genau mit dem des Reductionsproduktes des p-Diphenoltrichloräthans, ebenso die Krystallform und die Löslichkeit. Die gleiche Uebereinstimmung zeigten die beiden Diacetylverbindungen, welche bei 213° schmelzen, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind und in charakteristischen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisiren.

Mit Diazosulfonsäuren erzeugt das p-Dioxystilben in alkalischer Lösung Azofarbstoffe; die Kuppelung geht jedoch, wie zu erwarten ist, nicht besonders leicht, da ja die p-Stellung zum Hydroyyl besetzt ist.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bis anf 230° bildet das p-Dioxystilben kein p-Diamidostilben, sondern bleibt unverändert.

Behufs weiterer Untersuchung haben wir noch einige Substitutionsprodukte des p-Dioxydiphenyltrichloräthans dargestellt.

Löst man die Substanz in der fünffachen Menge Eisessig und giebt unter Eiskühlung die dreifache Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) zu, so erhält man in guter Ausbeute ein einheitliches Dinitro-p-dioxydiphenyltrichloräthan. Kleine, gelbe Tafeln und Prismen; Schmelzp. 159°.

Löst sich spurenweise in siedendem Wasser, mässig in Eisessig, Xylol und Alkohol, leicht in Nitrobenzol und Aceton. Von verdünnter kalter Natronlauge wird es sofort aufgenommen, aus Carbonaten dagegen treibt es die Kohlensäure nur langsam und nur in der Wärme aus. Bei raschem Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Explosion ein.

Bei einer Stickstoffbestimmung wurde gefunden: N = 7,4 %.

Berechnet für $[C_6H_3(OH)(NO_2)]_2CH-CCl_3$: N = 6,9 %.

Ammoniumsalz: gelbe, glänzende Kryställchen
Natriumsalz: gelbe Blättchen
Kaliumsalz: orangegelbe Blättchen
} in Wasser löslich

Calciumsalz: ockergelber
Baryumsalz: zimmtfarbiger
} Niederschlag, in Wasser unlöslich.

Durch Kochen des Dinitro-p-dioxyphenyltrichloräthans mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid gewinnt man die Diacetylverbindung; dieselbe ist leicht löslich in siedendem Eisessig, schwieriger in siedendem Alkohol und krystallisirt sehr gut in schwach gelblich gefärbten Täfelchen, welche bei 197° schmelzen.

Durch Nitrirung des dinitro-p-dioxydiphenyltrichloräthers mit Salpeterschwefelsäure erhält man eine einheitliche Tetranitroverbindung, welche in kleinen, breiten Nadeln von schwefelgelber Farbe krystallisirt und bei 252° schmilzt. Die Substanz löst sich etwas in siedendem Wasser, besser in heissem Alkohol und ist auch in Eisessig und Xylol in der Hitze ziemlich schwer löslich; aus Carbonaten treibt sie die Kohlensäure kräftig aus. Bei starkem Erhitzen explodirt sie sehr heftig. Der Stickstoffgehalt wurde

	Gefunden zu:	Ber. f. $[C_6H_2(OH)(NO_2)_2]_2CH-CCl_3$:
N	12,0	11,3 %.

Die Salze des Tetranitrokörpers krystallisiren zumeist gut.

Ammoniumsalz: gelbe Nadeln
Natriumsalz: orangegelbe, breite Nadeln
} in Wasser löslich.

Kaliumsalz: zinnoberrother, krystallinischer Niederschlag, in Wasser sehr schwer löslich.

Calciumsalz: gelber, krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in Wasser.

Baryumsalz: röthlichgelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Kupfersalz: gelbgrüner Niederschlag, unlöslich.

Dinitro-p-dioxydiphenyltrichloräthan wird durch Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, sowie durch alkoholisches Schwefelammonium sehr leicht zu Diamido-p-dioxydiphenoltrichloräthan reducirt; die Base krystallisirt aus wässrigem Alkohol in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche

bei 95° sich schwärzen und bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen gänzlich verkohlen. Fast unlöslich ist die Substanz in Wasser und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Aether; ihrer Natur als Amidophenol entsprechend löst sie sich nicht nur in verdünnten Säuren, sondern auch in nicht allzuverdünnten Alkalien leicht auf.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden:	Ber. f. $[C_6H_3(OH)(NH_2)]_2CH-CCl_3$:
N	7,7	8,0 %.

Die Salze mit Oxalsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sind sämmtlich sehr leicht löslich; auch das Platindoppelsalz löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zersetzt sich rasch unter Schwärzung.

Die Reduction des Tetranitro-p-dioxydiphenyltrichloräthans geht glatt vor sich; allein die freie Base ist so unbeständig, dass es nicht gelungen ist, dieselbe in reinem Zustande zu gewinnen.

Anmerkung. Ausführliche Angaben über die besprochenen Substanzen werden im Zusammenhange mit weiteren einschlägigen Arbeiten erfolgen. Doch möchten wir hier schon, weil vielleicht für einige Fachgenossen von Interesse, eine Vorschrift zur Gewinnung des bekanntlich nicht leicht darstellbaren p-Diamidostilbens geben: 10 Grm. p-Dinitrostilben werden mit 100 Grm. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, nach einiger Zeit die berechnete Menge Salzsäure (spec. Gew. 1,18—1,19) zugesetzt und die berechnete Menge Zinn eingetragen. Nach 2—3 stündigem Kochen hat das Gemisch, welches ursprünglich durch ungelöstes Dinitrostilben lebhaft gelb gefärbt ist, einen bräunlichen Ton angenommen; nun wird nochmals dieselbe Menge Zinn und Salzsäure zugegeben und unter häufigem Umschütteln 1—1½ Stunden weiter erhitzt, bis alles gleichmässig hellbraun gefärbt ist. Jetzt wird filtrirt, das Filtrat eingedampft, bis die Hauptmenge des Alkohols verjagt ist und dann in einen grossen Ueberschuss nicht allzu verdünnter Natronlauge langsam eingegossen. Der grauweisse Niederschlag von p-Diamidostilben setzt sich gut ab, so dass die Lauge durch Abgiessen entfernt werden kann; der Brei wird mit sehr verdünnter Lauge nochmals angerührt, filtrirt und mit Wasser ausgewaschen.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Sechzehnte Abhandlung.

Ueber die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke;

von

F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein.

In den letzten der früher veröffentlichten Arbeiten ist bereits darauf hingewiesen, dass wir für die späteren Untersuchungen uns der von Berthelot[1]) erdachten Methode der Verbrennung in stark verdichtetem Sauerstoff zu bedienen beabsichtigten. Da dieses Verfahren in seinen Einzelheiten noch wenig bekannt ist, denn selbst die von Berthelot gegebenen Zeichnungen seines Apparates lassen denselben nur unvollkommen erkennen, so möge diese Abhandlung der eingehenderen Beschreibung der Methode und der von uns benutzten weiteren Hilfsmittel gewidmet sein.

1. Der Untersuchungsraum.

Zur Ausführung genauer thermo-chemischer Messungen ist ein Beobachtungsraum erforderlich, dessen Temperatur von den Schwankungen der Aussenwärme so wenig wie möglich beeinflusst wird, und dessen Wärme während der kalten Jahreszeit beliebig geregelt und gleichmässig erhalten werden kann. Ist hierauf auch bei unseren früher ausgeführten Untersuchungen schon thunlichst Rücksicht genommen worden, so sind wir gegenwärtig, seit der im Herbste 1887 erfolgten Verlegung unseres Institutes, in ungleich günstigerer Lage.

Der Raum, in welchem wir unsere Messungen vornehmen, befindet sich in dem gewölbten Keller des agrikultur-chemischen Institutes der Universität. Derselbe ist nach drei Seiten durch

[1]) Ann. Chim. [6] 6, 546; 10, 433; 13, 289.

starke Mauern von anderen Localen getrennt und liegt an der ganz schwach westlich gerichteten Nordseite des Gebäudes, von einem vertieften Hofe durch eine 1,0 M. starke Fundamentmauer abgegrenzt. In Nischen der Umfassungsmauer befindet sich ein nicht benutzter Ausgang mit Doppelglasthüren und ausserdem ein Doppelfenster. Directe Sonnenstrahlen gelangen nicht in den Raum. Im Sommer ist seine Temperatur so gut wie constant, da die wenigen Sonnenstrahlen, welche bei der etwas westlichen Lage Nachmittags einfallen könnten, nicht über die Vertiefung der Fensternische hinausgelangen.

Während des Winters können wir durch zwei Hilfsmittel jede beliebige Temperatur Tag und Nacht constant erhalten. Zunächst durch einen grossen Regulir-Füllofen, welcher eine etwa zwölfstündige Brenndauer hat und regelmässig Abends und Morgens mit Kohlen beschickt wird. Die Verbrennung im Ofen wird durch passende Einstellung der Luftzuströmungsöffnung so geleitet, dass die producirte Wärme nicht ganz ausreichend ist, um die Temperatur des Raumes auf die beabsichtigte Höhe zu bringen. Letzteres, und damit die Constanterhaltung der Temperatur, erreichen wir durch einen Gasofen, dessen mit vielen feinen Oeffnungen versehene Spirale zahlreiche Flämmchen giebt, deren Grösse durch einen Thermoregulator mit einem Luftgefäss von etwa 250 Ccm. genau geregelt wird. Ist der Thermoregulator einmal auf die beabsichtigte Temperatur eingestellt, so ist die Wärme des Raumes kaum noch Schwankungen ausgesetzt.

Die von den Heizvorrichtungen ausgehenden Wärmestrahlen können auf das Calorimeter nicht wirken, da dieses sich inmitten eines doppelwandigen, mit 40 Lit. Wasser gefüllten Behälters befindet. (Vergl. Abh. VI.[1])

2. Das Calorimeter.

Das Calorimetergefäss, dessen wir uns bei den Verbrennungen in verdichtetem Sauerstoff bedienen, ist ein Messingcylinder von 205 Mm. Höhe und 147 Mm. Weite. Dasselbe wiegt 566 Grm. Es wird von drei Ebonitklötzchen, welche durch Glasstäbe verbunden sind, mit einer Auflage von 2 Mm.,

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 246.

getragen und steht 165 Mm. hoch über dem Innenboden des Wasserbehälters, welcher seinen wesentlichen Theilen nach früher beschrieben ist.[1])

Auf dem Wasserbehälter sind drei, oben unter einander verbundene Messingsäulen befestigt, die einerseits als Stativ für die das Wasser- und das Lufthermometer haltenden Klammern und für die Loupenträger dienen, sowie andererseits dazu bestimmt sind, den Bewegungsmechanismus für das im Innern des Calorimetergefässes befindliche Rührwerk, durch welches das Wasser während der Dauer der Beobachtung in beständiger Bewegung erhalten wird, zu tragen.

Das von uns gegenwärtig benutzte Rührwerk besteht aus drei in gleichmässigen Abständen übereinander angeordneten, gelochten, ringförmigen Messingblechen, welche in dem Wasser des Calorimetergefässes in verticaler Richtung auf- und abwärts bewegt werden. Bei der tiefsten Stellung des Rührwerkes trifft die unterste Platte fast bis auf den Boden des Gefässes, während die oberste, bei der höchsten Stellung des Rührwerkes, bis dicht unter den Wasserspiegel, ohne diesen aber jemals ganz zu erreichen, kommt.

Der äussere Durchmesser der ringförmigen Scheiben beträgt bei unserem Apparate 145 Mm., der innere 105 Mm. Sie erfüllen den ganzen Raum zwischen der Innenwand des Calorimetergefässes und der Aussenwand der Bombe. Zur Einführung des Thermometers befindet sich an einer Stelle der beiden oberen Bleche ein entsprechender Ausschnitt.

Die drei Blechplatten sind durch einen bügelförmig gebogenen Draht unbeweglich unter einander verbunden, und letzterer ist am höchsten Punkte der Biegung durch eine leicht zu lösende Schraube an einem sich vertical bewegenden Schlitten befestigt. Der das Rührwerk tragende Schlitten hängt mittelst eines in Stiften drehbaren Stabes excentrisch an einer runden Scheibe und nimmt daher bei der Drehung der Scheibe eine verticale Bewegung an.

Als Bewegungsmechanismus besitzen wir eine magnet-elektrische Maschine, eine kleine Turbine und ein durch Fallgewicht

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 572.

getriebenes Uhrwerk. Alle drei Vorrichtungen sind gleich verwendbar. Wir bedienen uns gegenwärtig des Uhrwerkes.

Bei dem Apparate, welchen wir zur Verbrennung in Sauerstoff unter gewöhnlichem Drucke benutzten[1]), verwandten wir den Berthelot'schen Quirl zur Bewegung des Wassers. Zu Gunsten desselben, gegenüber dem Rührwerk mit verticaler Bewegung, spricht der Umstand, dass alle vom Wasser benetzten Theile des Quirls beständig im Wasser eingetaucht bleiben, während bei dem Rührwerk mit verticaler Bewegung der feucht gewordene Draht bei jedesmaliger Berührung mit der Luft eine entsprechende Menge von Wasser verdunsten lässt. Der hierdurch herbeigeführte Fehler ist jedoch verschwindend klein. Wir würden ihn trotzdem ausgeschlossen haben, wenn nicht der Berthelot'sche Quirl einen Uebelstand im Gefolge hätte, der in seiner Wirkung weit störender als jener ist. Um den Quirl verwenden zu können, müsste der Abstand zwischen dem Rührwerk und der Bombe genügend gross sein, um das Thermometer aufnehmen zu können, und es hätte dementsprechend der Durchmesser des Calorimetergefässes vergrössert werden müssen. Damit würde aber die zum Eintauchen der Bombe erforderliche Wassermenge viel höher zu wählen sein, und es würde sich in demselben Verhältniss die bei der Verbrennung erfolgende Temperatursteigerung verringert haben. Die hieraus hervorgehende Grösse der Beobachtungsfehler ist jedenfalls viel erheblicher als der kleine Fehler, welcher aus der Construction des benutzten Rührwerkes erwächst.

3. Thermometer.

Zur Temperaturbestimmung bedienen wir uns des seit Jahren schon benutzten Thermometers 8a mit willkürlicher, in 0,5 Mm. getheilten Scala, deren Werth durch Vergleichung mit einem von Tonnelot in Paris gelieferten, von der internationalen Aichungscommission zu Sèvres mit allen Correctionstabellen versehenen Normalthermometer Nr. 4504 für jeden Zehntelgrad des letzteren, sowohl in aufsteigender, wie in absteigender Richtung, von Neuem festgestellt worden ist. Da

[1]) Abh. VI, dies. Journ. [2] 33, 242.

jeder der Theilstriche des Thermometers einem Werthe von etwa 0,014° entspricht[1]) und da mittelst der Loupe noch 0,1 Theilstrich zu schätzen ist, so messen wir unsere Temperaturen auf 0,001° bis 0,002° genau.

Die Ablesungen nehmen wir, wie bisher, mit einer, an dem verticalen Stative gleitenden, scharfen Loupe vor, nachdem jedesmal das Thermometer durch einen leichten Schlag mittelst eines mit Kautschuk überzogenen Glasstabes erschüttert worden ist, um die Adhäsion des Quecksilberfadens an der feinen Capillarwand aufzuheben.

An dunklen Tagen ist eine Beleuchtung der Thermometerscala erforderlich. Wir bedienen uns dazu einer elektrischen Glühlampe, welche hinter der Milchglasscala des Thermometers an einem besonderen Stativ verschiebbar, angebracht ist. Um einer Einwirkung der vom Glühlämpchen ausgestrahlten Wärme auf das Thermometer vorzubeugen, ist dasselbe in einem grösseren, mit Flüssigkeit gefüllten Metallgehäuse, an dessen Vorderwand ein mit Glas abgedichteter Schlitz von der Weite der Thermometerscala angebracht ist, eingeschlossen.

4. Berthelot's Bombe.

Dieser Apparat besteht im Wesentlichen aus einem hermetisch verschliessbaren Tiegel, in welchem die Substanz in auf 24 Atmosphären Druck comprimirtem Sauerstoff verbrannt wird. Die Entzündung erfolgt, indem eine Spirale von feinstem Eisendraht, welche unmittelbar über der Substanz zwischen zwei Polen einer galvanischen Batterie liegt, durch Schliessen des Stromes erhitzt wird, wobei das Eisen sofort verbrennt und als weissglühendes Kügelchen von geschmolzenem Eisenoxyduloxyd auf die Substanz fällt, die dadurch entflammt wird und vollständig zu Kohlensäure und Wasser ohne Bildung von Kohlenoxyd verbrennt. Letzteres ist aber nur zu erreichen, wenn der Sauerstoff in grossem Ueberschuss vorhanden ist, und es lässt sich als Regel aufstellen, dass das Verhältniss von zu verbrennender Substanz zum Sauerstoffbedarf ungefähr 30 % des vorhandenen Sauerstoffs nicht übersteigen sollte. Unsere Bombe hat einen Innenraum von 294 Ccm. und nimmt daher

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **33**, 247.

bei 24 Atmosphären Druck 7 Lit. oder in runder Zahl 10 Grm. Sauerstoff auf. Da hiernach 3 Grm. Sauerstoff verfügbar sind, so würde man bei den Bestimmungen z. B. etwa 1 Grm. Naphtalin oder eine diesem in ihrem Sauerstoffbedarf äquivalente Menge anderer Körper verwenden können. An diese Zahlen haben wir uns bislang stets gehalten, haben jedoch durch neue, erst beim Niederschreiben dieser Arbeit angestellte Versuche uns überzeugt, dass die Menge der zu verbrennenden Substanz erheblich höher genommen werden kann. Es wurde z. B. 1,6 Grm. Naphtalin verbrannt und die Gesammtmenge der in der Bombe nach der Verbrennung verbleibenden Gase in ganz langsamem Strome durch eine Lösung von Palladiumchlorür geleitet. Die Farbe der Palladiumlösung blieb dabei gänzlich unverändert, während in einem Controllversuche die geringste Menge von Kohlenoxyd die Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages hervorbrachte.

Das zur Entflammung dienende Eisen wenden wir in Form von feinstem sogenanntem Blumendraht an, von welchem 1 M. 0,114 Grm. wiegt. Um weiteren Berechnungen und Wägungen überhoben zu sein, nehmen wir jedesmal 50 Mm. dieses Drahtes im Gewicht von 0,0057 Grm. Da 1 Grm. Eisen beim Verbrennen zu Eisenoxyduloxyd, nach Berthelot, 1601 cal. frei werden lässt, so ist hierfür jedesmal 9,1 cal. von der beobachteten Verbrennungswärme in Abzug zu bringen.

Die Bombe ist in anliegender Tafel dargestellt. Darin ist:

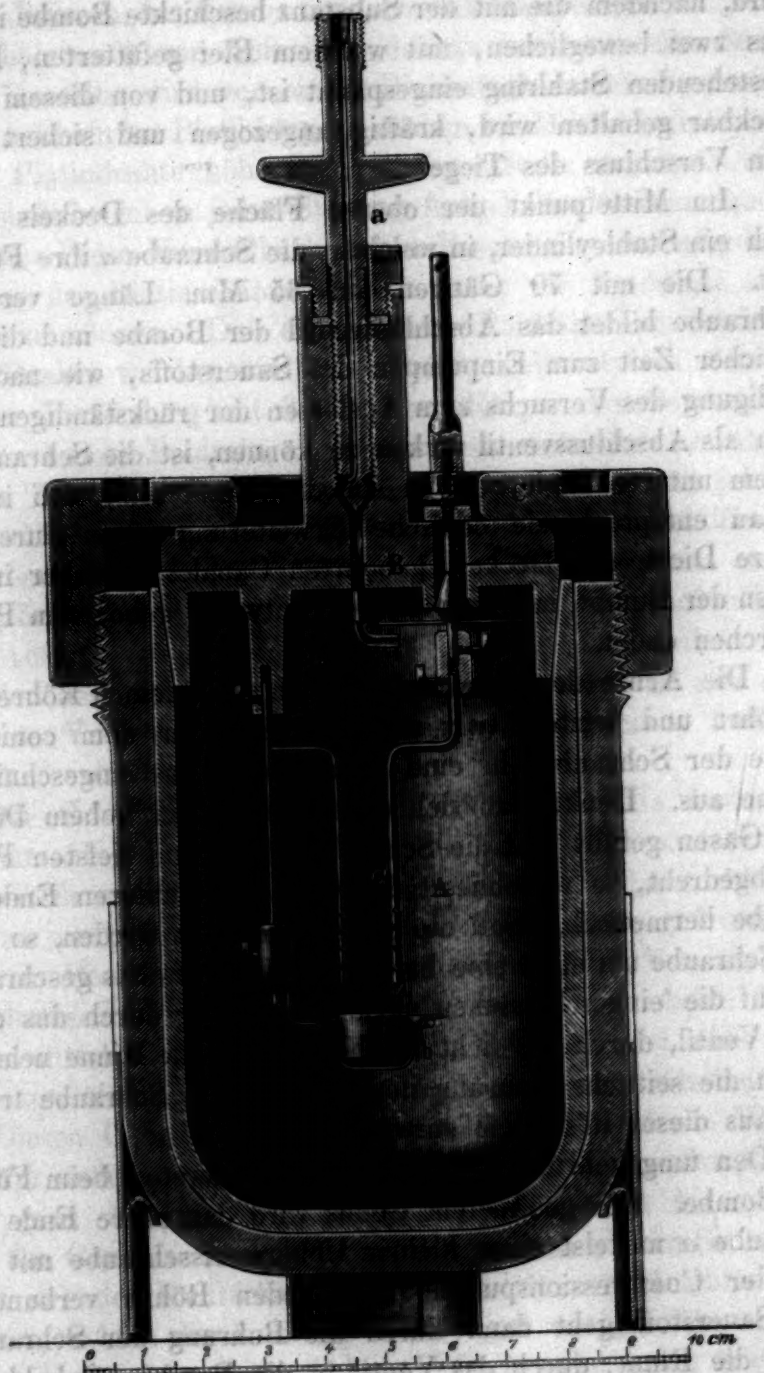
A der grosse, aus einem Gussstahlblock gedrehte, mit einem starken Platinfutter ausgekleidete Tiegel, welcher auf einem ringförmigen, aus vernickeltem Messingblech gefertigten Träger ruht.

B der in seinem unteren und inneren Theile ganz aus Platin gefertigte Deckel, dessen obere Platte und äussere Ansatzstücke dagegen aus Stahl bestehen.

Der conische Platinrand des Deckels ist auf das sorgfältigste in die schwach conische Erweiterung des Tiegels eingeschliffen.

C eine grosse Ueberwurfsschraube von Stahl, durch welche der Deckel fest auf den Tiegel gedrückt wird.

Um diese Schraube fester anziehen zu können, als es mit der blossen Hand möglich ist, sind in ihre obere Fläche zwei


a
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 cm

Vertiefungen gebohrt, in welche sich zwei Bolzen einer, in die Zeichnung nicht aufgenommenen, Stahlklaue einsetzen. Letztere wird, nachdem die mit der Substanz beschickte Bombe in einen aus zwei beweglichen, mit weichem Blei gefütterten, Hälften bestehenden Stahlring eingespannt ist, und von diesem unverrückbar gehalten wird, kräftig angezogen und sichert damit den Verschluss des Tiegels.

Im Mittelpunkt der oberen Fläche des Deckels erhebt sich ein Stahlcylinder, in welchem die Schraube *a* ihre Führung hat. Die mit 70 Gängen auf 35 Mm. Länge versehene Schraube bildet das Abschlussventil der Bombe und dient zu gleicher Zeit zum Einpumpen des Sauerstoffs, wie nach Beendigung des Versuchs zum Auslassen der rückständigen Gase. Um als Abschlussventil wirken zu können, ist die Schraube an ihrem unteren Ende conisch abgedreht und setzt sich in eine genau entsprechende conische Erweiterung eines durch die ganze Dicke des Deckels gebohrten Canales, welcher im Inneren der Bombe in einem kurzen seitwärts gebogenen Platinröhrchen endet.

Die Achse der Schraube *a* ist zu einer feinen Röhre ausgebohrt und letztere tritt unten, dicht über dem conischen Ende der Schraube, in eine über dem Conus eingeschnittene Rinne aus. Denkt man sich die Bombe unter hohem Drucke mit Gasen gefüllt und die Schraube *a* bis zum tiefsten Punkt herabgedreht, so verschliesst der Conus am unteren Ende die Bombe hermetisch. Soll die Bombe geöffnet werden, so wird die Schraube um etwa eine halbe Drehung aufwärts geschraubt, worauf die eingeschlossenen Gase ihren Weg durch das conische Ventil, durch die dicht darüber befindliche Rinne nehmen, durch die seitliche Bohrung in die Röhre der Schraube treten und aus dieser in's Freie entweichen.

Den umgekehrten Weg nimmt der Sauerstoff beim Füllen der Bombe. Bei geöffnetem Conus wird das obere Ende der Schraube *a* mittelst einer kleinen Ueberwurfsschraube mit der von der Compressionspumpe kommenden Röhre verbunden. Der Sauerstoff geht dann durch die Bohrung der Schraube, durch die Rinne, durch das Ventil in die Bombe. Sobald ein an der Compressionspumpe befindliches Manometer einen Druck von 24 Atmosphären zeigt, wird das Ventil, bei festgehaltener

Schraube, durch eine Drehung der Bombe geschlossen, worauf die Verbindung mit der Compressionspumpe gelöst werden kann.

Im Inneren der Bombe befinden sich folgende Theile: Ein Platinschälchen *b* zur Aufnahme der zu verbrennenden Substanz. Dasselbe wird von einem Platinringe, welcher mittelst eines durchbohrten Platinkörpers an dem am Deckel befestigten starken Platindrahte höher oder tiefer gestellt und durch ein Platinschräubchen in jeder Stellung festgehalten werden kann, getragen. Diese Verstellbarkeit des Ringträgers ist erforderlich, um das Platinschälchen dicht unter die Poldrähte *c c'* bringen zu können. Der eine *c* dieser Poldrähte ist an denselben Draht, welcher die Schale trägt, gelöthet und also in leitender Verbindung mit dem ganzen Körper der Bombe.

Der zweite Poldraht *c'* muss selbstverständlich von dem übrigen Theile der Bombe isolirt sein. Um dies zu erreichen, ist derselbe mit einem in den Deckel luftdicht eingeschliffenen Platinconus, der an seiner Fläche nach Berthelot mit einer dünnen Schicht von Schellackfirniss überzogen wird, verbunden. Beim Austritt aus dem Deckel wird ein kleiner Elfenbeinring über den den Conus tragenden Platinstift geschoben, und der luftdichte Verschluss durch Anziehen einer Schraube herbeigeführt.

Der Schellacküberzug des Conus sichert die Isolirung vollkommen, jedoch ist derselbe recht vergänglich und bedarf häufiger Erneuerung. Um hierdurch beim Arbeiten nicht gestört zu werden, hat man immer mindestens einen gefirnissten Conus in Reserve zu halten und muss vor jedem Versuch das Unverletztsein der Isolirung prüfen, indem man beide Poldrähte mittelst eines feinen Eisendrahtes verbindet und sich überzeugt, ob derselbe beim Stromschluss sofort verbrennt.

Diesen Uebelstand haben wir auf höchst einfache Weise beseitigt, indem wir, statt des Firnisses, ein kleines Stückchen einer ganz dünnwandigen Röhre von schwarzem Kautschuk über den Conus schieben. Beim Anziehen der oberen Schraube presst sich der Kautschuk zu einer haardünnen Membran zusammen, welche die Isolirung ebenso gut wie der Firniss bewirkt, aber fast unvergänglich ist. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass kleine Theilchen des Firnisses oder des Kautschuks, welche beim Anziehen der den Conus befestigenden

Schraube in's Innere der Bombe dringen können, vor der Ausführung der ersten Verbrennung zu beseitigen sind. Um einer Berührung der Flamme mit der Firniss-, resp. Kautschukschicht vorzubeugen, ist der Vorsicht halber, obgleich unnöthiger Weise, noch ein durchbohrtes Glimmerblättchen zwischen den in die Bombe hineinragenden Stift des Conus und den Deckel geschoben.

5. Die Compressionsvorrichtung.

Zur Verdichtung des Sauerstoffs dient eine sorgfältig gearbeitete Saug- und Druckpumpe, welche den, von etwa vorhandenem freien Chlor durch Behandlung mit Kalihydrat befreiten, Sauerstoff aus einem gewöhnlichen Gasbehälter schöpft. Der Sauerstoff wird vor dem Einpumpen in die Bombe nicht getrocknet, sondern stets im mit Wasser gesättigten Zustande verwendet. Hierdurch wird jede Correction für den bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampf vermieden, da derselbe sich in der mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre der Bombe vollständig verdichten muss.

Ebenso wenig ist es erforderlich, den Sauerstoff von etwa vorhandener Kohlensäure zu befreien. Dagegen ist die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass mit dem Sauerstoff nichts Verbrennliches in die Bombe eingeführt werde. Auf eine hieraus hervorgehende Fehlerquelle haben wir früher schon[1]) aufmerksam gemacht, insofern als der durch Erhitzen von Kaliumchlorat mit Braunstein gewonnene Sauerstoff unter Umständen Kohlenoxyd enthalten kann. Ausserdem werden aber leicht gewisse Mengen von Oel, mit welchem der Kolben der Pumpe schlüpfrig zu erhalten ist, durch den Sauerstoff fortgerissen und diese würden, wenn sie in die Bombe gelangten, das Resultat der Verbrennung erheblich zu hoch ausfallen lassen.

Um diesen Fehler zu beseitigen, hat Berthelot zwei Schutzvorrichtungen angebracht. Die erste besteht aus einem mechanischen Oelfänger, einer cylindrischen Metallkapsel, in welcher dreissig feine Drahtnetze, durch ringförmig gebogene Drähte in Abständen von je etwa 0,5 Mm. gehalten, angebracht

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 249.

sind. Dieser Oelfänger befindet sich unmittelbar hinter dem Druckventile der Pumpe. Die Menge des darin zurückgehaltenen Oeles ist durchaus nicht unbeträchtlich. Es ist derselbe, bei regelmässigem Arbeiten, wöchentlich einmal abzuschrauben und durch Auswaschen mit Aether von dem darin angesammelten Oele zu reinigen.

Die zweite Schutzvorrichtung besteht in einem 300 Mm. langen kupfernen Rohr von 25 Mm. äusserem Durchmesser und 5 Mm. innerer Weite, welches zwischen dem Oelfänger und der Bombe, in einem Verbrennungsofen liegend, eingeschaltet ist. Dasselbe wird vor dem Beginn der Füllung zum Glühen erhitzt. Indem der Sauerstoff durch dieses glühende Rohr streicht, werden auch die letzten Spuren von organischer Substanz, welche noch vorhanden sein könnten, sicher verbrannt. An das Glührohr schliesst sich ein längeres, zu einer Spirale aufgerolltes, enges Kupferrohr, in welchem der Sauerstoff erkaltet, ehe er in die Bombe gelangt. Man kann die Spirale in kaltes Wasser legen, es ist jedoch eine solche künstliche Abkühlung nicht erforderlich.

Bei der Arbeit mit der Compressionspumpe ist eine Vorsicht geboten. Wird die Kurbel der Pumpe rasch gedreht, und geht der Kolben schwer, so kann der Stiefel der Pumpe sich so weit erhitzen, dass das zum Schmieren dienende Oel in Berührung mit dem stark verdichteten Sauerstoff explosionsartig verbrennt, wodurch eine Zerstörung der Lederpackung des Kolbens herbeigeführt wird. Zur Sicherung gegen diesen recht störenden Zufall haben wir den Stiefel der Pumpe mit einem Mantel umgeben, durch welchen während der Dauer des Pumpens kaltes Wasser geleitet wird.

Die Bombe, sowie die Compressionsvorrichtungen sind von dem Mechaniker Golaz in Paris construirt. Sie haben sich, nach jetzt fast zweijährigem Gebrauch und nachdem Hunderte von Verbrennungen ausgeführt worden sind, in jeder Beziehung vortrefflich bewährt. Ausser einer Erneuerung der Lederpackung des Kolbens, welche durch die oben erwähnte Entzündung des Oeles nothwendig geworden ist, haben wir noch keine Reparatur irgend welcher Art ausführen zu lassen brauchen.

Ausführung der Verbrennungen.

Der Berthelot'sche Apparat eignet sich zur Bestimmung des Wärmewerthes der Körper von jedem Aggregatzustande. Wir haben bislang ganz vorzugsweise feste Körper verbrannt und beschränken uns daher hier darauf, die mit diesen gemachten Erfahrungen mitzutheilen. Von flüssigen, flüchtigen Verbindungen haben wir auch Benzol und Methylalkohol verbrannt, ersteres um eine Controlle für unsere früheren Bestimmungen zu haben. Auf diese werden wir später (Abhandl. XVII) zurückkommen.

Die Verbrennung der organischen Substanzen in verdichtetem Sauerstoff erfolgt fast momentan, explosionsartig. Die Dauer des ganzen Versuches beschränkt sich daher auf die Zeit, welche erforderlich ist, um den Wärmeausgleich zwischen den einzelnen Theilen des Apparates und dem Wasser, mit dem das Calorimetergefäss gefüllt ist, sich vollziehen zu lassen. Trotz der grossen Masse der Bombe, sie wiegt reichlich 4 Kgrm., erfolgt der Temperaturausgleich doch ungemein rasch; es sind nach vielen Beobachtungen nur 3—4 Minuten dazu erforderlich. Dabei wird der bei weitem grösste Theil der Wärme, wie unten gezeigt werden wird, bereits vor Ablauf der ersten Minute, vom Beginn der Entzündung gerechnet, an das Wasser abgegeben. Durch diese kurze Dauer wird die Grösse der erforderlichen Correctionen ausserordentlich gering.

Bei der stürmisch verlaufenden Verbrennung können Theile der Substanz fortgeschleudert werden und damit der Verbrennung entgehen. Um diesem vorzubeugen, formt man die Substanzen zu möglichst festen, zusammenhängenden Pastillen. Es dient dazu eine Form, welche eine genaue Nachbildung des bekannten Diamantmörsers ist, der in der Analyse zum Zertrümmern harter Mineralien seit langem benutzt wird: Ein starkwandiger Stahlcylinder von 13 Mm. weiter Bohrung, mit beweglichem Bodentheil und einem im Innenraum gleitenden Stempel. Die zunächst annähernd gewogene Menge der Substanz, bei deren Quantitätsbemessung auf das oben S. 518 Gesagte Rücksicht zu nehmen ist, wird in den Innenraum der Form geschüttet und nach dem Aufsetzen des Stempels ein kräftiger Druck auf dieselbe ausgeübt. Bei vielen Substanzen

genügt der blosse Druck der Hand. Erweiset sich dieser als nicht ausreichend, um den Pastillen genügende Festigkeit zu geben, so nimmt man eine Presse irgend welcher Art zu Hülfe. Nach Entfernung des Bodentheiles der Form lässt sich die fertige Pastille leicht mit dem Stempel aus der unteren Oeffnung hervordrücken.

Die Pastille wird bis unmittelbar vor der Verbrennung in einem Exsiccator aufbewahrt und dann in dem vorher tarirten Platinschälchen der Bombe genau gewogen.

Bei unzersetzt schmelzbaren Substanzen kann die Formung der Pastillen unterbleiben. Solche Substanzen erwärmt man vorsichtig in dem tarirten Platinschälchen bis gerade zum Schmelzpunkt, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Inzwischen ist die Bombe herzurichten. Nach Lösung der Ueberwurfsschraube wird der Deckel abgenommen und mit abwärts gerichteten Poldrähten, mit seinem Rande auf den Ring eines Stativs gelegt. Der zur Zündung dienende Eisendraht wird durch Aufwickeln auf eine nicht zu feine Stecknadel in eine Spirale verwandelt, deren Enden entweder unmittelbar um die beiden Poldrähte geschlungen, oder mittelst feiner Platindrähte an denselben befestigt werden. An den Poldrähten haftet leicht ein dünner Ueberzug von dem bei der Verbrennung entstehenden Eisenoxydul-Oxyd, wodurch deren Leitungsfähigkeit aufgehoben wird. Um diesen zu beseitigen, erhitzt man ihr unteres Ende von Zeit zu Zeit in geschmolzenem saurem Kaliumsulfat.

Ist die Eisenspirale an den Poldrähten befestigt, so wird der obere Rand des conischen Theiles des Tiegeldeckels mit einer Spur von Fett[1]) bestrichen, das Schälchen mit der Substanz in den zu seiner Aufnahme bestimmten Ring gehängt und letzterer so weit gehoben, bis die Substanz gerade die Eisenspirale berührt. Um dieses ausführen zu können, muss der das Schälchen tragende Ring verstellbar sein, da die Enden der Poldrähte, welche der ganzen bei der Verbrennung

[1]) Statt des Fettes hat Berthelot ursprünglich gallertförmige Kieselsäure benutzt. Von letzterer wurde aber bei meiner Anwesenheit in Paris, im April 1887, weder im Laboratorium des Collège de France, noch in dem von Louguinine Gebrauch gemacht.

frei werdenden Wärme ausgesetzt sind, zu kugelförmigen, immer dicker werdenden Gebilden, unter gleichzeitiger Verkürzung ihrer Länge, schmelzen.

Bei den weitaus meisten Substanzen erfolgt die Entzündung leicht und sicher durch das verbrennende Eisen. Bei manchen dagegen gelingt sie nicht immer. In diesen Fällen kann man sich aber helfen, indem man auf eine Pastille von etwa 1 Grm. Substanz einen gewogenen Krystall von Naphtalin, etwa 2 bis höchstens 10 Mgrm., legt. Dieses entzündet sich und überträgt die Verbrennung auf die Substanz. Ganz vereinzelte Verbindungen widerstehen aber auch diesem Kunstgriffe. So hat es uns nicht gelingen wollen, reine Mellithsäure und Oxalsäure, selbst bei Anwendung grösserer Mengen von Naphtalin, zur Entflammung zu bringen. Das auf den Pastillen liegende Naphtalin brannte ab, das geschmolzene Kügelchen von Eisenoxydul-Oxyd sank in die Masse ein, ohne aber die Verbrennung hervorrufen zu können. Ebenso verhielt sich krystallisirte Citronensäure. Die Aether dieser Säuren lassen sich jedoch leicht verbrennen.

Während der Vorbereitung der Bombe werden die Brenner des Ofens, welcher das Kupferrohr erhitzt, entzündet. Ist dieses zum vollen Glühen gekommen, so wird durch zwei Kolbenstösse der Druckpumpe die in der Pumpe und in dem Rohr befindliche Luft durch Sauerstoff verdrängt, und die Bombe bei geöffnetem Ventil mit der Compressionsvorrichtung verbunden. Nach genügender Verdichtung des Sauerstoffs, bei einem Manometerstande von 24 Atmosphären, wird das Ventil der Bombe geschlossen, letztere von dem Compressionsapparat abgenommen, in den ausschliesslich für die Temperaturmessungen bestimmten Raum gebracht und in das mit einer genau bekannten Menge von Wasser gefüllte Gefäss des Calorimeters versenkt. Die Bombe taucht im Wasser so weit ein, dass nur der oberste Theil der Verschlussschraube daraus hervorragt. Nachdem der eine Leitungsdraht einer aus drei Bunsen'schen Chromsäure-Elementen bestehenden Tauchbatterie in ein in das oberste Ende des mit dem isolirten Pole verbundenen Stiftes gebohrtes Loch gesteckt und der andere Leitungsdraht mit der Ventilschraube in Verbindung gebracht ist, bleibt die Bombe in dem Wasser stehen, bis sich ihre Temperatur mit der des Wassers

ausgeglichen hat, wozu bei gehendem Rührwerk höchstens fünf Minuten erforderlich sind.

Die Temperatur des Wassers im Calorimetergefäss nehmen wir zu Anfang des Versuches nicht der der umgebenden Luft gleich, sondern lassen das Wasser etwas kälter als die Luft sein. Beträgt die Temperatur der Luft in dem Raume z. B. 17°, und haben wir bei der Verbrennung eine Temperatursteigerung des Calorimeterwassers von etwa 3° zu erwarten, so geben wir dem Wasser eine Anfangstemperatur von annähernd 15,5°. Durch dieses Verfahren wird die für den Einfluss der umgebenden Luft anzubringende Correction an der Temperaturbestimmung auf eine minimale Grösse herabgedrückt.

Sobald die Temperatur der Bombe sich mit der des Calorimeterwassers ausgeglichen hat, wird der Gang des im Calorimeter befindlichen Thermometers von 60 zu 60 Secunden abgelesen.

Wir erhalten auf diese Weise eine Reihe von Beobachtungen des Vorversuches $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \ldots \tau_{n_1}$.

Nach Beendigung des Vorversuches, während dessen die Differenzen der Werthe τ_1, τ_2 u. s. w. keine wesentlichen Verschiedenheiten zeigen dürfen, wird die Substanz in der Bombe durch kurzen Schluss des Stromes der Batterie entzündet.

Die letzte Beobachtung des Vorversuches τ_{n_1} nehmen wir als Anfangstemperatur der Verbrennung und bezeichnen sie als ϑ_1. Mit der sechzigsten Secunde wird die zweite Ablesung ϑ_2 gemacht und so fort, bis die Differenzen der letzten Minuten gleich werden, wodurch wir die Beobachtungsreihe $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \ldots \vartheta_n$ erhalten. Meistens brauchen nicht mehr als fünf Beobachtungen gemacht zu werden; nur bei sehr starker Wärmeentwickelung muss die sechste Minute noch zu der Verbrennung gerechnet werden.

Auf diese Periode folgt der Nachversuch, dessen Beginn mit der Beobachtung ϑ_n zusammenfällt. Wir setzen deshalb die erste Beobachtung τ_1' des Nachversuches $= \vartheta_n$ und beobachten den jetzt regelmässig fallenden Gang des Thermometers weiter für eine Anzahl von Minuten und erhalten so die Beobachtungsreihe $\tau_1', \tau_2', \tau_3', \tau_4' \ldots \tau_{n_2}'$.

Nennen wir nun:

$$\frac{\tau_{n_1} - \tau_1}{n_1 - 1} = v,$$

$$\frac{\tau_{n_2}' - \tau_1'}{n_2 - 1} = v',$$

$$\frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \ldots \tau_{n_1}}{n_1} = \tau,$$

$$\frac{\tau_1' + \tau_2' + \tau_3' \ldots \tau_{n_2}'}{n_2} = \tau' \text{ [1]}$$

so ist nach Regnault-Pfaundler die der Differenz $\vartheta_n - \vartheta_1$ hinzuzufügende Correction für den Einfluss der Aussentemperatur:

$$\Sigma \Delta t = \frac{v - v'}{\tau' - \tau}\left(\sum_1^{n-1} \vartheta r + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} - n\tau\right) - (n-1)v.$$

Bei der Ausführung unserer Versuche und der Anordnung unseres Apparates findet der Ausgleich der Temperatur so rasch statt, dass die Maximaltemperatur bereits nach Ablauf einer Minute nach der Zündung fast vollständig erreicht ist, wie unten bewiesen werden wird. Unter diesen Umständen lassen sich leicht die Bedingungen ableiten, unter welchen der Werth $\Sigma \Delta t$ ein absolutes Minimum wird.

Da nach Ablauf der ersten Minute keine erheblichen Temperaturveränderungen mehr vorkommen, so können wir in roher Annäherung setzen:

$$\vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta_4 = \vartheta_n.$$

Ebenso angenähert ist $\tau = \vartheta_1$ und $\tau' = \vartheta_n$. Daher wird

$$\Sigma \Delta t = \frac{v - v'}{\vartheta_n - \vartheta_1}\left((n-2)\vartheta_n + \vartheta_1 + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} - n\vartheta_1\right) - (n-1)v$$

oder umgerechnet:

$$\Sigma \Delta t = \left(-n + \frac{3}{2}\right)v' - \frac{1}{2}v = -(n-2)v' - \frac{v + v'}{2}.$$

Die Bedingung dafür, dass $\Sigma \Delta t$ ein absolutes Minimum wird, ist also: $-(n-2)v' - \frac{v + v'}{2}$ oder $v = (-2n + 3)v'$.

---

[1]) Für τ und τ' kann im Falle ganz regelmässiger Temperaturänderung mit absoluter Genauigkeit, aber auch bei nicht ganz regelmässiger Aenderung mit einer das Endresultat niemals wesentlich beeinflussenden Näherung gesetzt werden:

$$\tau = \frac{\tau_{n_1} + \tau_1}{2} \text{ und } \tau' = \frac{\tau_{n_2}' + \tau_1'}{2}.$$

Da im Allgemeinen die bei der Verbrennung entwickelte Wärme sich nach fünf Minuten völlig ausgeglichen hat, so würde die Minimalcorrection erreicht werden, wenn $v = -7v'$ wäre.

Dies ist, wenn bei constanter Umgebungstemperatur gearbeitet wird, leicht zu erreichen, da sich die muthmassliche Grösse der Temperatursteigerung, und damit die Grösse des Einflusses der Umgebungstemperatur, mit für diese Zwecke genügender Genauigkeit, auf Grundlage unserer früher gemachten Erfahrungen oder unter Anwendung des Welter'schen Gesetzes, dessen Brauchbarkeit für annähernde Schätzungen in einer späteren Arbeit bewiesen werden soll, im Voraus berechnen lässt.

Beim Arbeiten mit Körpern von sehr hoher Verbrennungswärme ist es jedoch nicht zweckmässig, die Erreichung der Minimalcorrection anzustreben. Es ist dann $v - v'$ sehr gross und es müsste, um jener Bedingung zu genügen, v sehr gross, d. h. in den Vorversuchen stark steigende Temperatur genommen, oder es müsste die Temperatur des Calorimeterwassers zu Anfang des Versuches bedeutend unter die der umgebenden Luft gelegt werden. Auf die Gefahren, welche hiermit, wegen der Thaubildung, verbunden sind, ist bereits früher hingewiesen.[1]) Dazu kommt noch, dass die Sicherheit der genauen Temperaturbestimmung beim Moment der Entflammung der Substanz sehr beeinträchtigt wird, wenn im Vorversuch eine erhebliche Bewegung des Quecksilberfadens des Thermometers stattfindet. Es ist daher besser, sich in solchen Fällen mit einer etwas grösseren, dafür aber um so genauer bestimmbaren Correction zu begnügen, indem man die Anfangstemperatur so wählt, dass nur ein geringes Steigen in den Vorversuchen erfolgt. Betont muss aber werden, dass die Correction, selbst unter diesen ungünstigen Umständen, nur eine geringe Grösse erreicht.

Die Geschwindigkeit des Temperaturausgleiches zwischen der Bombe und dem Calorimeterwasser hängt hauptsächlich von der Grösse der Bewegung, welche dem Calorimeterwasser ertheilt wird, ab. Rührt man das Wasser nur intermittirend mit dem Thermometer um, wie es anfangs im Berthelot'-

[1]) Abh. XI, dies. Journ. [2] 35, 22.

schen Laboratorium geschah, so wird das wirkliche Maximum erst nach etwa 7 Minuten erreicht. Hierauf ist es zurückzuführen, dass bei derartig ausgeführten Versuchen noch nach Ablauf der zweiten und dritten Minute eine nicht unbedeutende Temperatursteigerung beobachtet wird, während bei ununterbrochen und kräftig bewegtem Wasser in der zweiten Minute nur noch verhältnissmässig wenig Wärme abgegeben wird.

Um uns von dem Gange der Temperatur zu überzeugen, haben wir bei unserem auf mechanischem Wege ununterbrochen bewegten Rührwerk während der Verbrennung den Stand des Thermometers in einzelnen Versuchen von 5 zu 5 Secunden beobachtet. Zur Ausführung in derartig kurzen Zeitzwischenräumen erfolgender Messungen sind drei Beobachter erforderlich, von denen der erste bei Ablauf von 5 Secunden ein Zeichen giebt, auf welches hin der zweite, welcher inzwischen den Lauf des Quecksilberfadens verfolgt hat, seine Ablesung dem dritten, der die Notirung zu besorgen hat, dictirt.

Folgende Zahlen sind einem derartigen Versuche entnommen; sie geben den Stand des Thermometers in Theilstrichen, von denen jeder sehr annähernd 0,014° entsprechend ist.

Erste Minute	0	Secunden	103,7	pp. Zündung.
	5	„	104	9
	10	„	113	30
	15	„	143	37
	20	„	180	32
	25	„	212	26
	30	„	238	20
	35	„	258	13
	40	„	271	12
	45	„	283	7
	50	„	290	7
	55	„	297	5
Zweite Minute	0	„	302	3
	5	„	305	2
	10	„	307	2
	15	„	309	1
	20	„	310	1
	25	„	311	1
	30	„	312	1
	35	„	313	0
	40	„	313	1
	45	„	314	0
	50	„	314	0,5
	55	„	314,5	

Zweite Minute	55	Secunden	314,5	
Dritte Minute	0	„	314,5	0,0
	5	„	314,7	0,2
	10	„	314,8	0,1
	15	„	314,8	0,0
	20	„	314,8	0,0
	25	„	314,8	0,0
Vierte Minute	—	„	314,9	0,1
Fünfte Minute	—	„	314,7	−0,2
Sechste Minute	—	„	314,4	−0,3

Die Geschwindigkeit der Temperaturzunahme des Wassers wird daher schon zwischen der 10. und 15. Secunde sehr erheblich, sie erreicht zwischen der 15. und 20. Secunde ihr Maximum, um bis zur 70. Secunde zuerst langsam, dann aber immer rascher sich zu verringern.

Die Zahlen werden verständlicher, wenn wir die für die vollen Minuten beobachteten Werthe in wirkliche Grade umsetzen und die Differenzen der einzelnen Minuten ziehen.

0	Minute	13,862°	
1	„	16,564°	2,702°
2	„	16,733°	0,169°
3	„	16,739°	0,006°
4	„	16,736°	−0,003°
5	„	16,732°	−0,004°

Hieraus ergiebt sich, dass während der ersten Minute rund 94 % und nach Ablauf der zweiten Minute 99,8 % der Wärme von der Bombe an das Calorimeter abgegeben sind. Da aber wegen des nicht gleichförmigen Temperaturverlaufes die mittlere Temperatur der ersten Minute etwas höher liegt als das arithmetische Mittel der Temperaturen zu Anfang und zu Ende derselben, so ist das $\sum_{1}^{n-1} \vartheta r$ der Regnault-Pfaundler'schen Gleichung um eine gewisse Grösse zu vermehren, die durch einige Versuche zu nahezu $\frac{1}{9}$ der Differenz $\vartheta_2 - \vartheta_1$ gefunden wurde. Die hierdurch herbeigeführte Correctionsänderung ist jedoch sehr gering, sie erreicht selten den Werth von 0,002°.

Ist an dem Werthe $\vartheta_n - \vartheta_1$ die Correction $\Sigma \Delta t$ angebracht und der sich ergebende Werth mit dem Wasserwerth des Calorimeters multiplicirt, so sind noch zwei weitere Correctionen zu machen.

1. Es ist die Wärmemenge in Abzug zu bringen, welche durch die Verbrennung des zum Entflammen der Substanz

dienenden Eisendrahtes frei wird. Da wir immer 50 Mm. derselben Drahtsorte verwenden, welche, wie oben angegeben, 5,7 Mgrm. wiegen, so ist diese Correction constant und beträgt 9,1 cal.

2. Vor dem Beginn des Einpumpens des Sauerstoffs ist die Bombe mit atmosphärischer Luft gefüllt, deren Stickstoff sich bei der Verbrennung zum Theil in Salpetersäure verwandelt. Letztere löst sich in dem bei der Verbrennung gebildeten und aus dem feuchten Sauerstoff verdichteten Wasser. Bei der Bildung von in Wasser gelöster Salpetersäure werden nach Berthelot 14,3 Cal. pro Gramm-Mol. (63) frei. Die Menge der entstandenen Salpetersäure ist nach jedem Versuch festzustellen und darnach die hierfür anzubringende Correction zu ermitteln.

Unmittelbar nach beendigter Verbrennung wird der Innenraum der Bombe mit Wasser ausgespült und die darin vorhandene Säure mit einer Lösung von Natriumcarbonat, unter Zusatz von Aethyl-Orange, auf welches Kohlensäure nicht wirkt, titrirt. Verwendet man dabei eine Lösung von kohlensaurem Natrium, welche im Liter genau 3,706 Grm. Na_2CO_3 enthält und also 63/14,3 = 4,406 Grm. HNO_3 äquivalent ist, so entspricht je 1 Ccm. der zum Neutralisiren der Salpetersäure erforderlichen Lösung auch 1 cal. und man hat daher einfach die Zahl der Cubikcentimeter der Lösung als kleine Calorien in Abzug zu bringen.

Um die Berechnung der Resultate der Versuche zu zeigen, sei hier ein Versuch in seinen Einzelheiten mitgetheilt:

Substanz 1,0700 Grm. Anissäure $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\COOH\end{cases}$ Mol.-Gew. 152.

Wasserwerth des ganzen Calorimeters 2500 Grm.

Vorversuch:		Verbrennung:		Nachversuch:	
τ_1	26,8	ϑ_1	28,9	τ_1'	214,0
τ_2	27,2	ϑ_2	202	τ_2'	213,8
τ_3	27,7	ϑ_3	213	τ_3'	213,6
	28,1	ϑ_4	214,2		213,5
	28,5	ϑ_n	214,0		213,3
τ_{n_1}	28,9				213,1
					212,9
					212,7
					212,6
					212,4
				τ_{n_2}	212,2

Hiernach wird:

$v = 0{,}42$
$v' = -0{,}18$
$\tau = 27{,}9$
$\tau' = 213{,}1$
$n = 5$

$$\sum_{1}^{n-1} \vartheta r = \vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \vartheta_4 + \frac{(\vartheta_2 - \vartheta_1)}{9} = 677.$$

Fügen wir diese Werthe in die Gleichung ein, so ergiebt sich:

$$\Sigma \Delta t = \left[\frac{0{,}42-(-0{,}18)}{213{,}1-27{,}9}\left(677 + \frac{214+29}{2} - 5 \cdot 27{,}9\right) - 4 \cdot 0{,}42\right] = +0{,}45.$$

Also Endtemperatur ϑ_n 214,0 + 0,45 = 214,45 =		15,3699°
Anfangstemperatur ϑ_1 28,9	=	12,8406°
Wärmeproduktion		2,5293°
2,5293 . 2500		6323,3 cal.
Davon geht ab für verbranntes Eisen 9,1 cal., für Salpetersäurebildung 8,2 cal. . . .		17,3 cal
Folglich hat 1,070 Grm. Anissäure geliefert		6306,0 cal.
Oder 1 Grm.		5893,5 cal.
Oder 1 Mol.		895,8 Cal.

Die gefundenen Werthe beziehen sich auf constantes Volum der Verbrennungsprodukte, während die nach anderen Methoden ermittelten Werthe sich auf constanten Druck beziehen. Es ist daher zweckmässig, die nach dieser Methode gefundenen Zahlen, welche mit $[Q]$ bezeichnet sein mögen, auf die Werthe bei constantem Druck, die Q genannt werden mögen, umzurechnen. Dies geschieht am einfachsten nach folgender Gleichung:

$$Q = [Q] + \left(\frac{H}{2} - O\right) 0{,}291,$$

worin H die Zahl der Wasserstoffatome, O die Zahl der Sauerstoffatome im Moleküle der verbrannten Verbindung und 0,291 eine für die Temperatur von 18° gültige Constante ist. Hinsichtlich der Begründung der Gleichung, welche in dieser Form jedoch nur für feste und flüssige Körper Geltung hat, sei auf die betreffenden Lehrbücher verwiesen.[1])

[1]) Berthelot, Essai de Mechanique chimique 1, 115; Ostwald, Allgemeine Chemie 2, 292.

Aus dieser Gleichung erhellt als allgemeine Regel:

1. Bei allen Körpern, welche im Molekül auf je 2 Wasserstoffatome je 1 Sauerstoffatom enthalten, ist die Verbrennungswärme bei constantem Volum und bei constantem Druck gleich.

2. Bei allen Körpern, welche im Molekül mehr Wasserstoffatome enthalten, als der im Molekül vorhandene Sauerstoff zu oxydiren vermag, ist die Verbrennungswärme bei constantem Druck grösser als bei constantem Volum.

3. Bei allen Körpern, welche im Molekül mehr Sauerstoffatome enthalten, als dem zu verbrennenden Wasserstoff entspricht, ist die Verbrennungswärme bei constantem Druck geringer als bei constantem Volum.[1])

Bestimmung des Wasserwerthes des Apparates.

Zur Erzielung genauer Resultate ist vor Allem die genaue Kenntniss des Wasserwerthes des Calorimeters mit sämmtlichen zugehörigen Theilen erforderlich, da die denselben ausdrückende Zahl bei allen mit dem Apparate auszuführenden Messungen zur Verwendung kommt, und also ein hier gemachter Fehler sich durch alle Beobachtungen zieht. Bei kleinen Calorimetern, die zu den gewöhnlichen physikalischen Bestimmungen dienen, und bei denen der Wasserwerth 15 bis 20 Grm. kaum erreicht, ist eine Ermittelung desselben nach der gewöhnlichen Mischungsmethode leicht und mit hinreichender Genauigkeit ausführbar. Anders verhält es sich aber bei unserem grossen Apparat, in welchem allein das Metallgewicht der Bombe über 4 Kilogrm. beträgt, da man es hier mit viel grösseren Werthen zu thun hat.

Das einfachste Verfahren zur Bestimmung des Wasserwerthes würde darin bestehen, in der im Calorimeter befindlichen und mit einer bekannten Menge von Wasser umgebenen Bombe auf irgend eine Weise eine bekannte Menge von Wärme in Freiheit zu setzen. Dieses könnte z. B. geschehen, wie Berthelot angiebt[2]), durch Vermischen einer gewogenen

---

[1]) Wir würden diese sich von selbst ergebenden Regeln hier nicht hervorgehoben haben, wenn sich nicht in neueren Untersuchungen einzelne Angaben fänden, bei denen in der Berechnung die + und die − Vorzeichen verwechselt sind.

[2]) Ann. Chim. [6] **10**, 439.

Menge von concentrirter Schwefelsäure mit einer gewogenen Menge von Wasser. Doch ist dieses Verfahren bei der Einrichtung unserer Bombe nicht wohl ausführbar.

Oder man könnte sich bei dieser Bestimmung der späteren Benutzungsmethode des Apparates anschliessen und darin eine bekannte Menge irgend einer Substanz, deren Wärmewerth genau ermittelt ist, verbrennen und aus dem Temperaturzuwachs, welchen das Wasser erfährt, den Wasserwerth des Apparates ableiten. Dieses Verfahren würde unzweifelhaft das einfachste sein, da es gestattet, unmittelbar in einer Operation, und unter ganz gleichen Bedingungen wie beim späteren Arbeiten, den gesuchten Werth zu finden. Da aber leider bis jetzt noch keine Zahl vorliegt, welche den Wärmewerth irgend welcher Substanz mit einer jeden Zweifel auf unbedingte Weise ausschliessenden Genauigkeit ausdrückt, so ist auch von diesem Verfahren kein Gebrauch zu machen.

Als einzige Zahl, welche sich in dieser Beziehung allenfalls verwenden liesse, könnte die Verbrennungswärme des Naphtalins gelten, für welche von Berthelot[1]) mit Vielle, Recoura und Louguinine 19 Bestimmungen ausgeführt worden sind, als deren Mittelwerth sich 9694 cal. pro Gramm und constantes Volum ergiebt. Vergleicht man aber diese Bestimmungen untereinander und deren Abweichungen vom Mittel, so ergiebt sich, dass dieselben noch nicht die Uebereinstimmung zeigen, um den Durchschnittswerth als Fundamentalzahl benutzen zu können. Es fanden nämlich:

Berthelot und Vielle:

	9683,9	9743,4	9727
Abweich. vom Mittel	−10,1	+49,4	+33

Berthelot und Recoura:

9675	9653	9692	9674	9692	9694	9690
−19	−41	−2	−20	−2	−0	−4

Berthelot und Louguinine:

9741,2	9709,3	9708,8	9683,9	
+47,2	+15,3	+14,8	−10,1	
9671,3	9671,7	9716,2	9696,1	9651,0
−22,7	−22,3	+21,2	+2,1	−43

[1]) Ann. Chim. [6] **10**, 442; **13**, 301, 322.

Die höchste Zahl ist 9743,4, während die niedrigste 9651,0 ist.

Man muss daher auf die eigentliche Mischungsmethode zurückkommen. Zur Ausführung derselben bringt Berthelot die Bombe in das Wasser des Calorimeters und fügt eine bestimmte Menge von Wasser, welches vorher auf etwa 60° erwärmt worden ist, hinzu. Dieses Verfahren erscheint ebenso einfach wie zuverlässig, da es leicht ist, die Menge und die Temperatur des heissen Wassers zu ermitteln. Wir haben deshalb auch eine grössere Anzahl von Bestimmungen auf diese Weise ausgeführt, sind aber doch davon wieder zurückgekommen, weil das Verfahren einen principiellen, seiner Grösse nach nicht bestimmbaren Fehler einschliesst. Giesst man Wasser von 60° aus einem Gefässe in das andere, so lässt sich während dieses Umgiessens ein gewisser Wärmeverlust, der durch die beim Umgiessen eintretende Verdampfung herbeigeführt wird, nicht vermeiden. Bringt man z. B. 150 Grm. Wasser von 60° in das Calorimeter, so führt man damit nicht $150 . 60 = 9000$ cal. zu, sondern nur $9000 - n . 564{,}7$ cal., worin n die Menge des verdampften Wassers, und 564,7 cal. die eigentliche Verdampfungswärme des Wassers bei 60°. Es ist ersichtlich, dass der Werth von n keine erhebliche Grösse anzunehmen braucht, um doch schon einen nicht zu unterschätzenden Fehler herbeizuführen.

Mit nicht besserem Erfolge wurde folgendes Verfahren, bei welchem wir bezweckten, durch Einführung einer möglichst kleinen Menge von Substanz eine möglichst grosse Temperaturveränderung im Calorimeter hervorzubringen, angewandt. Eisscheiben, in welche zur Erhöhung ihres Gewichtes gewogene Mengen von Platin eingefroren waren, wurden bei Winterkälte in einem Raume, dessen Temperatur unter dem Gefrierpunkte lag, gewogen und nachdem sie durch zwölfstündiges Verweilen in einem rings von schmelzendem Eis umgebenen Behälter auf eine Temperatur von 0° gebracht waren, in das Calorimeter, welches Wasser von etwa 16° enthielt, geworfen. Wäre die Endtemperatur dabei auf 15° gesunken, so würde jedes Gramm Eis dem Calorimeter beim Schmelzen $80 + 15 = 95$ cal. entzogen haben. So vortrefflich dieses Verfahren auch erscheint, so scheiterte seine Ausführung doch an dem Umstande, dass

bei dem rasch eintretenden Abschmelzen der Eisscheiben die dieselben beschwerenden Platinstücke sich ablösten, wobei der noch nicht geschmolzene Antheil des Eises an die Oberfläche des Wassers stieg, hier aus der umgebenden Luft Wärme aufnahm und dadurch wieder zu Ungenauigkeiten der Messung führte.

Nach diesen fehlgeschlagenen Versuchen kamen wir dahin, den Wärmewerth der einzelnen Theile des Apparates für sich zu bestimmen, um dann den so gefundenen Wasserwerth mit der Zahl, welche sich als das Produkt der Masse und der specifischen Wärme ergiebt, vergleichen zu können.

1. Wasserwerth des Calorimetergefässes. Unser Calorimetergefäss ist, wie oben erwähnt, ein Messingcylinder im Gewicht von 566 Grm. Da die specifische Wärme des Messings = 0,093 ist, so berechnet sich der Wasserwerth zu 52,64 cal.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurde das seinen Ebonituntersatz nur in drei Punkten berührende, in freier Luft stehende Gefäss auf gleich zu beschreibende Weise auf eine bestimmte Temperatur T gebracht und in dem Moment, wo es die beabsichtigte Temperatur angenommen hatte, eine bestimmte Quantität Wasser, welche so bemessen war, dass das Calorimeter davon auf gleiche Höhe, wie bei den Verbrennungsversuchen, erfüllt wurde, aus einem mehrfach mit Tüchern umwickelten grossen Becherglase rasch eingegossen. Die Temperatur t_a des Wassers war so gewählt, dass sie mindestens 5 Minuten lang constant geblieben war. Sofort nach dem Eingiessen des Wassers wurde mit demselben Thermometer, welches zur Wärmebestimmung des eingegossenen Wassers gedient hatte, kräftig umgerührt, wobei der Wärmeausgleich stets innerhalb 20 Secunden erfolgte und also jede Correction überflüssig wurde.

Sollten bei der verhältnissmässig geringen Wärmecapacität des Gefässes exacte Resultate erzielt werden, so musste die Temperatur T möglichst hoch genommen werden, um an die relativ grosse Wassermenge eine genügende, genau bestimmbare Menge von Wärme abgeben zu können. So schwierig die genaue Innehaltung und Bestimmung der Wärme eines geräumigen, ringsum von kälterer Luft umgebenen Gefässes auch

erscheint, so gelang uns dieselbe doch durch Anwendung eines einfachen Kunstgriffes auf überraschend genaue Weise. Bringt man an die Aussenwand des über die beabsichtigte Temperatur in einem Dampftrockenschrank erhitzten Gefässes eine Spur eines Körpers von genau bekanntem Erstarrungspunkt, so giebt, bei verhinderter Unterkaltung, der Moment des Erstarrens dieses Körpers zugleich die gewünschte Anfangstemperatur des Versuches. Als solchen Temperatur-Indicator wählten wir Cumarin. Durch vorherige Versuche, bei welchem Wasser von etwa 70° in das Calorimetergefäss gegossen und der freiwilligen Abkühlung überlassen wurde, war festgestellt, dass die Erstarrung des mit einem kleinen Cumarinkrystall berührten Indicator-Tropfens bei 65,7° stattfand, mit einer Unsicherheit von etwa 0,2°. Während der eine Beobachter die Beschaffenheit des Tropfens im Auge behielt und beim Beginn des Erstarrens ein Zeichen gab, goss der andere das bereit gehaltene Wasser rasch in das Gefäss. Ist t_z die Endtemperatur, so ist der Anfangszustand des ganzen Systems, worin C der Wasserwerth des Gefässes:

$$Wt_a + CT,$$

der Endzustand dagegen:

$$(W + C)\,t_z,$$

und es ist daher:

$$Wt_a + CT = (W + C)\,t_z,$$

oder:

$$Wt_z - Wt_a = C(T - t_z),$$

woraus:

$$C = \frac{W(t_z - t_a)}{T - t_z}.$$

Unsere Beobachtungen ergaben folgende Resultate:

	W	t_a	t_z	T	$t_z - t_a$	C
1.	3533 Grm.	15,780	16,504	65,7	0,724	51,9
2.	3533 „	15,245	15,953	65,7	0,708	50,3
3.	3533 „	15,218	15,990	65,7	0,772	54,9
4.	3533 „	14,890	15,614	65,7	0,724	51,1
5.	3533 „	15,069	15,834	65,7	0,765	54,1

Mittel aus 5 Versuchen 52,46 cal., während oben 52,64 cal. berechnet waren.

2. Wasserwerth des Rührwerkes. Das aus Messing gefertigte Rührwerk wiegt 225 Grm. Sein Wasserwerth würde

daher 225 . 0,093 = 20,93 cal. sein, wenn dasselbe beim Gebrauch des Calorimeters ganz in das Wasser eintauchte. Dies ist in Wirklichkeit nicht der Fall. Der grössere Theil des Bügels, welcher die Scheiben zusammenhält und ausserdem die Nuss mit Schraube, durch welche der Bügel mit dem Führungsstift verbunden ist, befinden sich ausserhalb des Wassers und zum Theil in nicht unbeträchtlicher Entfernung von demselben, so dass ein gleichmässiger Wärmeaustausch zwischen dem Wasser und der Gesammtmasse des Rührwerkes nicht zu erwarten ist. Wird daher der Wärmewerth experimentell bestimmt, so lässt sich mit Sicherheit voraussagen, dass der gefundene Werth geringer als der aus der specifischen Wärme der Gesammtmasse berechnete sein muss.

Die Beobachtungen haben dieses vollauf bestätigt. Zur Ausführung derselben wurde im Wesentlichen wie bei der vorigen Versuchsreihe verfahren. In das Calorimetergefäss, dessen Werth jetzt bekannt, $C = 52{,}5$ cal., wurde eine bestimmte Menge von Wasser eingewogen, und das dicht darüber aufgehängte, vorher erwärmte Rührwerk in dem Momente in dasselbe versenkt, wo der Indicator-Tropfen erstarrte. Da durch das Rührwerk nur eine geringe Menge von Wärme zugeführt werden konnte, so würde der dadurch bewirkte Temperaturzuwachs sehr klein geworden sein, wenn wir bei diesen Bestimmungen die gleiche Menge von Wasser in das Calorimetergefäss, wie in der vorigen Versuchsreihe gebracht haben würden. Wir verringerten daher die Wassermenge so weit, dass das Rührwerk nach seinem Einsenken ebenso tief in das Wasser eintauchte, wie bei seinem höchsten Stande während des wirklichen Versuches und erreichten dies durch Verwendung von 2500 Grm. Wasser. Der hierdurch herbeigeführte Fehler ist verschwindend klein und wird durch die damit ermöglichte genauere Temperaturbestimmung reichlich aufgewogen.

Bezeichnen wir die einzelnen Werthe wie vorher, den Wasserwerth C des Calorimeters = 52,5 cal., den zu ermittelnden Wasserwerth des Rührwerkes mit R, so ist der Anfangszustand des ganzen Systems:

$$(W + C)\,t_a + RT,$$

der Endzustand dagegen:

$$(W + C + R)\,t_e,$$

und daraus:

$$R = \frac{(W + C)(t_z - t_a)}{T - t_z}.$$

Unsere Beobachtungen führten zu folgenden Werthen:

	W	t_a	t_z	T	$t_z - t_a$	R
1.	2500 Grm.	13,459	13,774	65,7	0,315	15,5
2.	2500 „	13,665	13,995	65,7	0,330	16,3
3.	2500 „	13,898	14,217	65,7	0,319	15,8
4.	2500 „	14,105	14,424	65,7	0,319	15,9
5.	2500 „	14,331	14,655	65,7	0,324	16,2

Mittel aus fünf Versuchen **15,90** cal.

Der Wasserwerth des Gefässes und des Rührwerks $C+R$ beträgt daher 52,46 + 15,90 = 68,36 cal.

3. Wasserwerth des Calorimetergefässes sammt dem Rührwerke. Um eine Controlle für die letztere Zahl zu haben und um zu ermitteln, ob der durch die geringere Wasserfüllung des Gefässes in der vorigen Versuchsreihe bewirkte Fehler irgendwie ins Gewicht falle, wurde noch eine dritte Beobachtungsreihe angestellt, bei welcher das Calorimetergefäss mit dem darin befindlichen Rührwerk auf die beschriebene Weise auf 65,7° gebracht, und dann dieselbe Wassermenge, wie in der ersten Versuchsreihe eingegossen wurde.

Hiernach ist der Anfangszustand des ganzen Systems:

$$W t_a + (C + R) T,$$

der Endzustand:

$$(W + C + R) t_z,$$

und darnach:

$$C + R = \frac{W(t_z - t_a)}{T - t_z}.$$

Die Beobachtungen ergaben folgende Werthe:

	W	t_a	t_z	T	$t_z - t_a$	$R+C$
1.	3533 Grm.	14,662	15,633	65,7	0,971	68,5
2.	3533 „	15,522	16,456	65,7	0,934	67,1
3.	3533 „	16,307	17,242	65,7	0,935	68,1
4.	3533 „	16,435	17,357	65,7	0,922	67,5
5.	3533 „	15,421	16,395	65,7	0,974	69,8

Mittel aus fünf Versuchen **68,20** cal.

Wir haben daher hier die absoluteste Uebereinstimmung mit dem vorher aus der Summe von zwei Beobachtungsreihen abgeleiteten Werthe von 68,36 cal.

4. Ermittelung der specifischen Wärme des zur Anfertigung der Bombe benutzten Stahles. Um den Wasserwerth unserer Bombe berechnen zu können, mussten wir die specifische Wärme des zu deren Anfertigung verwandten Stahles kennen. Zur Bestimmung derselben hatten wir einen Stahlblock des gleichen Materiales zu unserer Verfügung. Derselbe ist cylindrisch abgedreht, 60 Mm. hoch, sein Durchmesser beträgt 57,5 Mm. Um seine Wärme rascher an das Wasser zu übertragen, haben wir durch den ganzen Block in seiner Achse eine Oeffnung von 15 Mm. Weite bohren lassen. Das Gewicht P des Stahlcylinders beträgt 1169,725 Grm.

Die Bestimmung der specifischen Wärme des Stahles geschah im Calorimeter, welches in jedem Versuch 2200 Grm. Wasser erhielt. Da der Wasserwerth des Calorimeters 68,2 cal. und der des eintauchenden Theiles des Thermometers 1,7 cal. beträgt, so ist also der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters 2270 Grm.

Zur Erwärmung des Stahlcylinders diente ein grosser mit Quecksilber gefüllter Behälter, welcher in einem geräumigen Wasserbade stand und dessen Inhalt unter beständigem Umrühren mittelst eines Spatels constant auf einer Temperatur von annähernd 30° erhalten wurde. Der blank polirte Stahlcylinder schwebte, an einem feinen Platindraht hängend, in dem Quecksilberbade und verblieb darin so lange, bis der Temperaturausgleich erfolgt war und der Cylinder die Temperatur des Bades T angenommen hatte.

Inzwischen waren am Calorimeter von 60 zu 60 Secunden die Temperaturablesungen gemacht. Bei der Beobachtung τ_{n_1} wurde der Stahlcylinder rasch aus dem Quecksilberbade, welches dicht neben dem Calorimeter stand, vor dessen Wärmeausstrahlung das Calorimeter aber durch seine Wasserhülle geschützt ist, gehoben und frei schwebend in das Calorimeter gehängt. Es wurde dann weiter verfahren wie bei der Ausführung einer Verbrennung und auf gleiche Weise die Correctionen für den Einfluss der umgebenden Luft angebracht.

Nach der Gleichung, worin $(W + C + Th)$ wie oben 2270 cal.,

$$Cy = \frac{(W + C + Th)(t_z - t_a)}{T - t_z},$$

erhalten wir zuerst den Wasserwerth *Cy* des Stahlcylinders in kleinen Calorien und daraus die specifische Wärme:

$$\text{Sp. W.} = \frac{Cy}{P}.$$

Folgende Zahlen geben die Resultate unserer Beobachtungen:

	$W+C+Th$	t_a	t_z	T	t_z-t_a	Cy	Sp. W.
1.	2270 Grm.	13,514	14,420	30,40	0,906	128,7	0,11003
2.	2270 „	13,039	13,927	29,67	0,888	128,07	0,10949
3.	2270 „	12,830	13,752	29,95	0,922	129,19	0,11035
4.	2270 „	12,551	13,474	29,87	0,923	127,76	0,10924
5.	2270 „	13,062	13,954	29,79	0,892	127,83	0,10929

Mittel aus fünf Versuchen **0,10968.**

Berthelot[1]) hat für die specifische Wärme des Stahles 0,1097 gefunden.

5. Wasserwerth der Bombe. Wie bei den vorhergehenden Bestimmungen ermitteln wir zunächst den Wasserwerth durch Berechnung nach der specifischen Wärme. Unsere Bombe, inclusive des aus vernickeltem Messing angefertigten Trägers und ihrer sämmtlichen inneren Theile, besteht aus:

		Sp. Wärme		Wasserwerth
2717 Grm.	Stahl	× 0,10968	=	298,00 cal.
1233,3 „	Platin	× 0,0324	=	39,96 „
129,5 „	Messing	× 0,093	=	12,04 „
4079,8 Grm.	Metallgewicht		=	350,00 cal.

Die Ausführung der Bestimmungen bot gewisse Schwierigkeit, da es nicht ganz leicht ist, die voluminöse Bombe auf eine genau bekannte Temperatur zu bringen. Wir versuchten zuerst die Bombe durch längeres Verweilen in einem Behälter, dessen Temperatur durch Umgebung mit reichlichen Mengen von schmelzendem Eis auf den Nullpunkt erhalten wurde, bis zum Gefrierpunkt des Wassers abzukühlen, um sie dann rasch in das Calorimeter zu versenken. So kurze Zeit zu dieser Ueberführung auch erforderlich ist, so war sie doch ausreichend, um auf der Bombe einen reichlichen Thaubeschlag hervorzubringen, wodurch dieses Verfahren unbrauchbar wurde.

Zu nicht günstigeren Resultaten kamen wir, als wir die Bombe vier bis sechs Stunden lang in einem Luftbade ver-

[1]) Ann. Chim. [6] **10**, 441.

weilen liessen und während dieser Zeit ununterbrochen einen starken Strom von Aetherdampf durch den Mantel des Luftbades leiteten. Die Beobachtungen zeigten uns, dass ein Temperaturausgleich, trotz des langen Verweilens im Luftbade, noch nicht erfolgt war.

Bessere Resultate wurden erzielt, als wir die in dem leeren Calorimeter befindliche Bombe durch mindestens zwölfstündiges Verweilen in dem Beobachtungsraum sich mit der Temperatur desselben ausgleichen liessen und dann Wasser von anderer Temperatur hinzufügten, nachdem die Temperaturveränderung, welche das Wasser unter dem Einflusse der umgebenden Luft in der Zeiteinheit erfuhr, durch Beobachtung festgestellt worden war. Man konnte dabei die Verhältnisse willkürlich so regeln, dass das zugefügte Wasser entweder wärmer oder kälter als das Calorimeter und die Bombe war. Es sei:

W das Gewicht des zugefügten Wassers,
T die Temperatur des Calorimeters und der Bombe,
t_a die corrigirte Anfangstemperatur,
t_z die corrigirte Endtemperatur,
δ die Differenz zwischen t_a und t_z,
$\Delta = T - t_z$,

so ist der Wasserwerth des Calorimeters und der Bombe

$$C + B = \frac{W \cdot \delta}{\Delta}$$

Die ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate:

	W	T	t_a	t_z	δ	Δ	$C+B$
1.	2015 Grm.	20,192	13,348	14,519	1,171	5,673	415,9
2.	2003 „	20,483	13,727	14,898	1,171	5,585	420,4
3.	2005 „	19,985	13,220	14,387	1,167	5,598	418,0
4.	2005 „	18,958	13,224	14,224	1,000	4,734	423,5
5.	2006 „	14,242	21,725	20,435	1,290	6,193	417,9
6.	2006 „	14,807	20,877	19,826	1,051	5,019	420,1
7.	2006 „	13,418	20,384	19,183	1,201	5,765	417,9
8.	2005 „	13,459	20,725	19,470	1,255	6,011	418,6
9.	2006 „	20,262	13,231	14,447	1,216	5,815	419,5

Mittel von 9 Versuchen für $C + B = 419{,}1$ cal. Oder Wasserwerth der Bombe = 349,1 cal.

So genau diese Resultate auch mit dem berechneten Werthe zusammen fallen, so kann gegen dieselben doch ein Einwurf erhoben werden. Die Temperatur T kann nur aus

dem Stande eines in dem leeren Calorimeter befindlichen Thermometers abgeleitet werden. Da wir aber selbst die Erfahrung gemacht hatten, wie schwer sich die Temperatur der Bombe mit der der umgebenden Luft ausgleicht, so liegt die Möglichkeit vor, dass die Luft im Augenblicke des Ablesens des Thermometers nicht genau dieselbe Temperatur wie die Bombe gehabt habe. Um diesen nicht unberechtigten Einwurf zu entkräften, haben wir noch eine weitere Reihe von Beobachtungen angestellt.

Es wurde dabei im Princip auf gleiche Weise verfahren, wie bei der Bestimmung der specifischen Wärme des Stahlcylinders, nur konnten wir uns zum Erwärmen hier, wegen der Messingtheile der Bombe, nicht eines Quecksilberbades bedienen, sondern waren auf die Benutzung eines Wasserbades angewiesen. Damit ist aber der Uebelstand verbunden, dass eine gewisse, wenn auch geringe, Menge von Wasser bei der Ueberführung der Bombe aus dem Bade in das Calorimeter durch Adhäsion an der Oberfläche derselben hängen bleibt. Um diesem vorzubeugen, wurde die ganze Aussenfläche der Bombe mit einer Spur von Fett überzogen. Es verblieb dann allerdings noch etwas Wasser in dem kranzförmigen Raume, welcher durch den kreisförmigen Ausschnitt der grossen Ueberwurfsschraube oberhalb des Deckels gebildet wird, zurück. Bei gleichmässiger Behandlung lässt es sich jedoch erreichen, dass diese Menge von Wasser in den einzelnen Versuchen so gut wie gleich bleibt. In sechs Versuchen wurde dieses Wasser gewogen, seine Menge betrug 5,8—5,7—6,4—6,0—6,1—5,9 Grm. In den folgenden Beobachtungen ist hierfür eine constante Grösse $w = 6$ Grm. angenommen worden.

Zur Ausführung der Versuche wurde die Bombe in ein grösseres Gefäss mit Wasser von ca. 30° gebracht, dessen allmähliche Abkühlung sich bei gutem Umrühren leicht bis auf Hundertstel Grade verfolgen lässt. Nach genügend langem Verweilen im Bade wurde die auf ihrem Untersatze stehende Bombe mittelst einer Drahtschlinge aus dem Bade gehoben und in das Calorimeter, dessen Temperatur vorher festgestellt war, übergeführt. Diese letztere Operation nahm etwa 6 Secunden in Anspruch. Um zu constatiren ob die Bombe, trotz ihrer metallisch-glänzenden Oberfläche, während dieser Ueber-

führung durch Ausstrahlung einen wahrnehmbaren Wärmeverlust erleide, wurde absichtlich bei einer Anzahl von Bestimmungen die Zeit der Ueberführung um das Dreifache verlängert. Ein Blick auf die folgenden Zahlen zeigt, dass selbst unter den ungünstigsten Umständen ein Wärmeverlust nicht stattgefunden hat, da alle Beobachtungen Werthe ergeben, die vollständig innerhalb der engsten Grenzen der Beobachtungsfehler liegen.

Wir haben in diesen Beobachtungen als Anfangszustand des ganzen Systems:

$$(W + C + Th)\,t_a + BT + wT$$

und als Endzustand:

$$(W + C + Th + B + w)\,t_z.$$

Darnach ist:

$$B + w = \frac{(W + C + Th)(t_z - t_a)}{T - t_z}.$$

Wir erhielten folgende Resultate:

	$W+C+Th$	t_a	t_z	T	$t_z - t_a$	$T - t_z$	$B+w$
1.	2270 Grm.	13,026	15,237	29,42	2,211	14,183	353,87
2.	2270 „	13,075	15,422	30,26	2,347	14,838	359,06
3.	2270 „	13,710	15,959	30,20	2,249	14,241	358,49
4.	2270 „	12,914	15,316	30,55	2,402	15,234	357,92
5.	2270 „	13,284	15,638	30,66	2,354	15,022	355,72
6.	2270 „	12,911	15,215	29,93	2,304	14,715	355,42
7.	2270 „	13,337	15,498	29,37	2,161	13,872	353,62

Mittel von 7 Versuchen für $B + w = 356{,}3$ cal. Oder Wasserwerth der Bombe = 350,3 cal.

Wir haben daher in zwei ganz von einander unabhängigen Beobachtungsreihen für den Wasserwerth der Bombe

349,1 cal.
350,3 „

gefunden, während die Berechnung 350,0 cal. ergab. Obgleich beide Bestimmungen in ihren Resultaten so gut wie identisch sind, so geben wir letzterer Zahl doch den Vorzug, weil die Methode der Ermittelung derselben auf das engste mit der Art der Ausführung der eigentlichen Verbrennungen zusammenfällt.

Endlich ist noch zu berücksichtigen, dass die Bombe bei den Verbrennungen mit Sauerstoff von 24 Atm. Druck gefüllt zur Verwendung kommt. Das Volum der Bombe beträgt 294 Ccm., sie fasst daher bei obigem Druck 7,056 Lit. Sauerstoff, wofür genau genug 10 Grm. gesetzt werden kann. Da die specifische Wärme des Sauerstoffs nach Regnault = 0,21751 ist, so beträgt der Wasserwerth desselben 2,18 Grm.

Die geringe Menge von Wasser, welche mit dem feuchten Sauerstoff eingeführt wird, kann füglich ausser Rechnung bleiben, da sie nur 0,19 Grm. beträgt.

Wir erhalten daher als Gesammtwasserwerth unseres Apparates:

Calorimetergefäss	52,46	Grm.
Rührwerk	15,90	„
Thermometer	1,70	„
Bombe	350,30	„
Sauerstoff	2,18	„
Zusammen	422,54	Grm.

Um mit einfachen Zahlen rechnen zu können, wählen wir die Wasserfüllung im Calorimeter so, dass der Wasserwerth genau 2500 Grm. beträgt. Hierzu sind, da wir das Gewicht des Wassers auf luftleeren Raum beziehen, 2074,97 oder rund 2075 Grm. erforderlich. Diese Menge ist ausreichend, um die Bombe bis dicht unter die Handhabe der Verschlussschraube in das Wasser eintauchen zu lassen. Eine gänzliche Versenkung der Bombe ist wegen der Anbringung der Leitungsdrähte, durch welche die Entzündung herbeigeführt wird, sehr schwer ausführbar. Der Theil der Bombe, welcher aus dem Wasser hervorragt, ist aber verschwindend klein gegen die übrige Masse des Apparates, und es kommt derselbe ausserdem mit den heissen Verbrennungsgasen in keinerlei Berührung. Um uns jedoch durch den directen Versuch zu überzeugen, ob hierdurch ein Fehler herbeigeführt werde, haben wir zwei Versuchsreihen mit sehr verschiedener Wasserfüllung ausgeführt. In beiden wurde Phtalsäureanhydrid verbrannt. In der ersten Versuchsreihe von 8 Beobachtungen wurden nur 1800 Grm. Wasser, hinreichend, um den Deckel und die grosse Ueberwurfsschraube völlig zu bedecken, in das Calorimeter gebracht. Wir erhielten dabei pro Gramm Substanz folgende Werthe:

5293,8	cal.
5311,8	„
5298,7	„
5294,9	„
5297,1	„
5297,7	„
5293,3	„
5305,0	„
Mittel 5299,04	cal.

In der zweiten Versuchsreihe wurden 2500 Grm. Wasser in das Calorimeter gebracht, wobei nur noch das äusserste Ende der Schraube und des Stiftes, an welchem der Leitungsdraht befestigt wird, aus dem Wasser hervorragten. Diese Reihe von 9 Beobachtungen ergab folgende Resultate:

5299,7	cal.
5284,8	„
5292,7	„
5310,9	„
5301,9	„
5303,1	„
5302,9	„
5301,0	„
5304,6	„
Mittel 5300,2	cal.

Beide Versuchsreihen sind somit völlig identisch und damit ist jeder aus obigem Grunde zu erhebende Einspruch widerlegt.

Die beiden Zahlenreihen lassen zugleich den Grad der Uebereinstimmung der nach dieser Methode erlangten Einzelbeobachtungen erkennen. Als höchsten Werth fanden wir 5311,8 cal., als geringsten Werth 5284,8, mithin die grösste absolute Differenz von 27 cal. oder 0,51 Proc., während die grösste Abweichung vom Mittel + 11,8 und − 7,3 cal. oder + 0,22 resp. − 0,14 Proc. beträgt.

Leipzig, im Mai 1889.

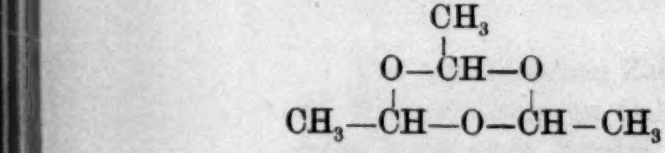
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

50. Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Paraldehyd;

von

Woldemar Wwedensky.

In seiner Abhandlung: „Ueber das Verhalten der Aldehyde gegen zinkorganische Verbindungen", stellt G. Wagner[1]) folgenden Grundsatz auf: die Befähigung der sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, sich mit den Zinkalkylen zu verbinden, wird durch die Anwesenheit der Carbonylgruppe in den ersteren bedingt. Diesem Grundsatze gemäss wird der Paraldehyd die obige Reaction mit den Zinkalkylen nicht eingehen, als eine Verbindung, welche nach folgender Formel zusammengesetzt ist:



und folglich keine Carbonylgruppe enthält.

Im chemischen Laboratorium der Universität Petersburg wurde in der That beobachtet, dass Paraldehyd mit Zinkäthyl nicht reagirt, und G. Wagner selbst überzeugte sich, dass auf denselben auch das Gemisch von Jodallyl und Zink nicht einwirkt. Es wurde zwar im letzteren Falle nach einiger Zeit eine kleine Einwirkung beobachtet, doch war Wagner der Meinung, dass diese letztere durch Acetaldehyd, welcher sich bei den Reactionsbedingungen auf Kosten des Paraldehyds bildet, bedingt wird.

Die Versuche von A. Saytzeff und A. Tschebotareff[2]) über die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Butyron und die Untersuchungen von G. Wagner und P. Menschikoff[3]) über die Reaction des Zinkäthyls auf Ameisensäureäthyläther und Butyron haben gezeigt, dass Jodäthyl mit Zink und Zinkäthyl sich nicht immer gegen Sauerstoffverbindungen analog verhalten. Dieser Umstand, im Zusammenhang mit dem

[1]) Journ. russ. chem. Ges. **16**, 348.
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 193.
[3]) Das. **36**, 347.

Wunsche, die oben erwähnten Beobachtungen zu vervollständigen und somit den Grad der Anwendbarkeit des obenbesprochenen Grundsatzes von G. Wagner zu erkennen, bewog mich, auf Vorschlag und unter Leitung des Hrn. Prof. A. Saytzeff die Untersuchung der Reaction von Jodäthyl und Zink auf Paraldehyd zu unternehmen.

Erster Versuch. Zur Reaction wurden auf 1 Mol. Paraldehyd 3 Mol. Jodäthyl in geringem Ueberschusse genommen, nämlich auf 80 Grm. des ersteren 300 Grm. des zweiten. Das Gemisch dieser Substanzen wurde auf frisch geglühtes, feinkörniges Zink gegossen, welches sich in einer mit einem Rückflusskühler verbundenen Retorte befand. Die ersten zwei Tage wurde das Gemisch ruhig bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; da jedoch dabei keine Veränderung zu bemerken war, so wurde der Inhalt der Retorte bis zum Erstarren erhitzt, was ca. 2 bis 3 Tage verlangte. Um das Produkt der Reaction zu zersetzen, wurde es in eine grosse Retorte mit Wasser und Eisstückchen gebracht. Jede hineingebrachte Portion zersetzte sich unter Entwicklung von Gas und Ausscheidung von Zinkoxyd; dabei wurde zur Auflösung des sich anhäufenden Zinkoxyds verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Nachdem alles zersetzt war, wurde der Inhalt der Retorte der Destillation auf dem Sandbade unterworfen. Aus dem ersten Destillate wurde aufs Neue ca. ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt und in dieselbe Pottasche gebracht Das abgeschiedene Oel wurde abgehoben, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der Destillation unterworfen, wobei nahezu alles Oel bei 70° bis 80° überging. Von dem Oele wurden ca. 7 Grm. erhalten. Zur Untersuchung dieses Produktes wurde es vermittelst Jodwasserstoff ins Jodür verwandelt. Das ganze Jodür bestand aus Jodäthyl.

Zweiter Versuch. Zum zweiten Male wurde die Reaction unter anderen Bedingungen ausgeführt: es wurde nämlich das Gemisch des Paraldehyds mit dem Jodäthyl, aus 100 Grm. der ersteren und 400 Grm. des zweiten bestehend, in eine Retorte mit Zink gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur von Ende Mai bis zum Anfang des Septembers stehen gelassen. Nach dem Verlaufe dieser Zeit wurde der Inhalt der Retorte, wie im vorhergehenden Versuche, mit Wasser zersetzt und der

Destillation unterworfen. Von dem aus dem Destillate durch Pottasche ausgeschiedenen und getrockneten Oele wurden jetzt 26 Grm. erhalten. Beim Destilliren dieses Oeles mittelst Dephlegmators begann es bei 70° zu sieden und ging bis 150°, fast ohne dass das Quecksilber im Thermometer auf irgend welchem Grade stehen blieb, über. In Folge dessen wurden 2 Fractionen besonders aufgefangen: die eine von 70° bis 90° (13 Grm.), die andere von 91° bis 115° (8 Grm.). Beide Fractionen wurden ins Jodür verwandelt. Bei der Destillation des Jodürs der ersten Fraction wurden 20 Grm. der Flüssigkeit von der Siedetemperatur 70°—82°, bei der Destillation des Jodürs der zweiten Fraction 7 Grm. der Substanz mit der Siedetemperatur 118°—120° erhalten. Aus dem ersten Jodür wurde durch weiteres Fractioniren eine Fraction mit dem Siedep. 72°—74° erhalten und sodann in dieser Fraction, sowie in der Fraction 118°—120°, das Jod bestimmt. Bei dieser Bestimmung wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,7975 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkt 72°—74° gaben 1,2040 Grm. AgJ.
2. 0,5084 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkt 118°—120° gaben 0,6475 Grm. AgJ.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	C_2H_5J:	C_4H_9J:
J	81,38	68,82	81,41	69,02 %

Aus diesen Resultaten der Analyse ergiebt sich, dass bei der Reaction auch noch kleine Mengen eines Butylalkohols entstanden sind. Um die Natur dieses Alkohols zu bestimmen, wurde das Jodür durch Bleioxyd und Wasser unter Erwärmen in den Alkohol verwandelt. Der nach diesem Verfahren frei gewordene Alkohol ging fast vollständig bei 95°—100° über. Da von dem Alkohol im Ganzen 2 Grm. erhalten wurden und man nicht hoffen konnte, aus so einer Quantität ein zur Analyse brauchbares Präparat zu erhalten, so wurde es der Oxydation durch Chromsäuregemisch unterworfen. Auf 2 Grm. des Alkohols wurden 8 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 8 Grm. H_2SO_4 und 80 Grm. H_2O genommen. Die Oxydation wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben unter Erhitzen im Wasserbade ausgeführt. Nach der Beendigung der Reaction wurde der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und der Destillation unter mehrmaligem Hinzugiessen von Wasser unterworfen. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. In den ersten Tropfen des Destillats konnte man nur nach dem Geruch die Gegenwart eines Ketons, ohne Zweifel des Methyläthylketons, constatiren.

Das wässrige saure Destillat wurde mit Soda gesättigt, bis auf ein kleines Volum eingedampft, mit Phosphorsäure zersetzt, und die frei gewordene organische Säure aufs Neue

abdestillirt. Das Destillat wurde in 2 gleiche Theile getheilt, der eine von ihnen mit Soda gesättigt, wieder mit dem andern vereinigt und der Destillation unterworfen. Das im Rückstand erhaltene Salz wurde mit Phosphorsäure zersetzt, die frei gewordene Säure gleichfalls überdestillirt. Die so erhaltenen 2 Destillate wurden mit Ag_2CO_3 gesättigt, und die Silbersalze analysirt.

Das Silbersalz aus dem Destillat:

1. Ausscheidung:

0,1755 Grm. des Salzes gaben 0,1330 Grm. Silber.

2. Ausscheidung:

0,1230 Grm. des Salzes gaben 0,0790 Grm. Silber.

Das Silbersalz aus dem Rückstande:

1. Ausscheidung:

0,2550 Grm. des Salzes gaben 0,1645 Grm. Silber.

2. Ausscheidung:

0,1270 Grm. des Salzes gaben 0,0815 Grm. Silber.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_2H_3O_2Ag$:
Ag	64,38	64,23	64,51	64,17	64,67 %.

Also bilden sich bei der Oxydation des Alkohols Essigsäure und wahrscheinlich Methyläthylketon.

Diese Resultate der Untersuchung der Reaction von Jodäthyl und Zink auf Paraldehyd weisen darauf hin, dass, wenn auch dabei der secundäre Butylalkohol sich bildet, er in so geringen Mengen entsteht, dass man seine Bildung dem Acetaldehyd, welcher unter den Reactionsbedingungen aus dem Paraldehyd entsteht, zuschreiben muss. Folglich entspricht der Verlauf dieser Reaction vollständig der Voraussetzung, welche G. Wagner bezüglich der Einwirkung von C_3H_5J und Zn auf Paraldehyd ausgesprochen. Nehmen wir dieses an, so müssen wir anerkennen, dass der oben erwähnte Grundsatz von G. Wagner nicht allein in Bezug auf die freien Zinkalkyle, sondern auch hinsichtlich der Jodzinkalkyle gültig ist.

Ueber die Bromide des Pentamethylens und Tetramethylens;

von

G. Gustavson und N. Demjanoff.

Im Jahre 1887, in der Abhandlung „Ueber eine neue Darstellungsmethode des Trimethylens“[1]) war erwähnt worden, dass in dem hiesigem Laboratorium die Versuche bereits begonnen seien, welche das Ziel hatten, die Homologen des Trimethylens aus Tetramethylendiamin, resp. Pentamethylendiamin zu erhalten. Bis jetzt waren wir hauptsächlich mit der Darstellung der entsprechenden Bromide beschäftigt, über welche wir jetzt einige Daten mittheilen wollen. Pentamethylendiamin wurde nach dem Verfahren von Ladenburg dargestellt. 80 Grm. durch Destillation (270°—275°) in völlig reinem Zustande erhaltenes Trimethylencyanid wurden in 8 Portionen, zu 10 Grm., getheilt; jede Portion wurde in 500 Grm. absoluten Alkohol gelöst und mit 50 Grm. Natrium reducirt. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt, und aus dem Rückstande Pentamethylendiamin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Die wässrige Lösung des Pentamethylendiamins wurde mit Salzsäure neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Im Ganzen erhielten wir 80 Grm. fast reines salzsaures Pentamethylendiamin. Dieses Salz wurde in wässriger Lösung unter Erwärmen im Wasserbade mit einer äquivalenten Menge salpetrigsauren Silberoxyds zersetzt. Nachdem die Entwickelung von Stickstoff aufgehört, wurde die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Silberchlorid durch Filtration getrennt, und dann durch Destillation zum grössten Theil vom Wasser befreit. Im wässrigen Destillat befanden sich die flüchtigen Produkte der Reaction, welche von basischem Charakter waren und einen sehr widerwärtigen Geruch hatten. Aus dem Rückstande, der dickflüssige Consistenz besass, wurden durch Destillation bei vermindertem Druck (31 Mm.) und bei 162° 12 Grm. Pentamethylenglycols gewonnen. Dieses Glycol siedet aber bei normalem Drucke unzersetzt und zwar bei einer Temperatur von 260°. Weitere Daten über diese Verbindung werden später mitgetheilt werden. Pentamethylenglycol wurde mit Bromwasserstoff gesättigt und dann mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzener Glasröhre 5 Stunden bei 100° erhitzt. Die zuerst homogene Flüssigkeit theilte sich nach dem Erhitzen in zwei Schichten, von welchen die obere

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 300.

fast frei von Bromür war, die untere aber fast reines Bromür darstellte. Der Siedepunkt des ausgewaschenen und getrockneten Bromürs (17 Grm.) liegt bei 204°—206°. Bei der Destillation des Bromürs wurde fast keine Zersetzung bemerkt. Es wurde theils destillirtes, theils nicht destillirtes Bromür analysirt. Mit dem der Destillation unterworfenen Bromüre wurden folgende analytische Daten gewonnen:

1. 0,2776 Grm. Subst. gaben 0,2758 Grm. CO_2 und 0,1090 Grm. H_2O, d. h. 27,09% C und 4,36% H.
2. 0,2362 Grm. Subst. gaben 0,3886 Grm. AgBr, d. h. 70,0% Br.
3. 0,1442 Grm. Subst. gaben 0,2388 Grm. AgBr, d. h. 70,47% Br.
4. 0,2548 Grm. der Destillation nicht unterworfenen Bromürs gaben 0,4182 Grm. AgBr, d. h. 69,83% Br.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_5H_{10}Br_2$:
C	27,09	—	—	—	26,09 %
H	4,36	—	—	—	4,35 „
Br	—	70,0	70,47	69,83	69,56 „.

Aus obigen Daten ist ersichtlich, dass der Siedepunkt des Pentamethylenbromids viel höher liegt, als die Siedepunkte aller bekannten Amylenbromüre. Eben solche Differenzen in den Siedepunkten existiren, wie bekannt, zwischen Trimethylenbromid und anderen Verbindungen derselben Zusammensetzung. Vielleicht ist es nicht überflüssig, hier anzuführen, dass der Siedepunkt des Glycols, aus welchem das Bromür dargestellt wurde, gleichfalls viel höher liegt, als die Siedepunkte aller anderen bekannten Glycole von der Zusammensetzung $C_5H_{10}(OH)_2$. Alle diese Verhältnisse im Zusammenhange mit der Entstehungsweise des Pentamethylenbromürs bedingen folgende Structurformel: $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$.

In ganz analoger Weise, von Aethylencyanid ausgehend, haben wir Tetramethylenbromid dargestellt. Die Ausbeute war viel geringer als im vorliegenden Falle. Im Ganzen haben wir bis jetzt nur 3 Grm. reines Tetramethylenbromür erhalten. Der Siedepunkt der Verbindung, nach der Methode von Siwoloboff bestimmt, lag zwischen 188° und 190°. Zwei Bestimmungen des Broms in nicht destillirter Verbindung ergaben folgende Zahlenwerthe.

1. 0,1836 Grm. Subst. gaben 0,321 Grm. AgBr, d. h. 74,34% Br.
2. 0,0911 Grm. Subst. gaben 0,1592 Grm. AgBr, d. h. 74,36% Br.

Berechn. für $C_4H_8Br_2$ 74,07% Br.

Mit der Fortsetzung der Arbeit sind wir augenblicklich beschäftigt.

Moskau, Landw. Akad. zu Petrowskoje Rasumowskoje 6. Mai 1889.

Bemerkung zu einer Abhandlung von Hanriot und Bouveault;

von

E. von Meyer.

Die oben Genannten sind auf Grund ihrer im letzten Hefte des *Bulletin de la société chimique* (vom 5. Mai) mitgetheilten Versuche[1]) genöthigt, die von ihnen früher geäusserte Ansicht[2]) über die Constitution der „dimolekularen Nitrile" zu verwerfen, dagegen meine Auffassung der letzteren anzunehmen. — Ihre Ahhandlung gäbe wohl zu mancherlei Bemerkungen Anlass; ich begnüge mich jedoch damit, nur einen Punkt richtig zu stellen.

Im Eingange ihrer Publication (S. 548) weisen die Verfasser auf ihre Versuche hin, durch welche die Wechselwirkung zwischen Natrium und Propionitril in ätherischer Lösung aufgeklärt sei, namentlich auf ihre Entdeckung der Natriumverbindung eines polymeren Cyanäthyls und der daraus mit Alkylhalogenen hervorgehenden Derivate. Dann fahren sie fort: *„Depuis, M. de Meyer, en traitant le même dérivé sodé par l'eau, a obtenu les homologues inférieures de nos deux séries de corps, et a représenté la formation du derivé sodé polymérisé par le schéma suivant* (Journ. prakt. Chemie (2) 38, 342) etc. etc.

Dieser Satz *„Depuis etc."* giebt ein ganz unrichtiges Bild von der Sachlage: Denn zuerst habe ich die Zusammensetzung der Natriumverbindung: $C_6H_9NaN_2$ und die der entsprechenden Wasserstoffverbindung: $C_6H_{10}N_2$ erwiesen, insbesondere die Constitution letzterer festgestellt. 4 Monate später haben die Herren Hanriot und Bouveault die oben erwähnten Alkylderivate dieses Körpers dargestellt und über die Constitution derselben, sowie des dimolekularen Cyanäthyls mit grossem Nachdruck eine seltsame Ansicht geäussert, deren Unhaltbarbarkeit ich unmittelbar nach Veröffentlichung derselben beweisen konnte.[3])

Jetzt bin ich erfreut, zu sehen, dass die Herren Hanriot und Bouveault auf dem von mir vorgezeichneten Wege, nämlich durch Spaltung der von ihnen gewonnenen Alkylverbindungen mit Salzsäure, zur Anerkennung der von mir ermittelten Constitution der Imidnitrile und der daraus hervorgehenden Cyanketone gelangt sind.

Leipzig, 21. Mai 1889.

---

[1]) Bd. 51, 548. [2]) Das. S. 176. [3]) Dies. Journ. [2] 39, 193.